Ueber die Thermozahlen fetter Oele.

K. Wilisch.

Ueber die Thermozahlen fetter Oele.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Karl Wilisch**

aus **Feldafing.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1912.

Augsburg 1912.

Buchdruckerei Heinrich Vogel.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Versuchsanstalt und Auskunftsstelle für Maltechnik an der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande des genannten Institutes, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Eibner, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für das derselben entgegengebrachte Interesse, sowie für die stets bereite Hilfe an dieser Stelle ganz ergebenst zu danken.

Dank schulde ich auch Herrn Assistenten Dr. ing. Hans Muggenthaler für die liebenswürdige Ueberlassung zahlreicher reiner Oele.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Literatur 3

I. Teil. Experimenteller Teil 11

Einstellung der Schwefelsäure 11

Olivenöl 12

Festsetzung des Mengenverhältnisses zwischen Öl und Säure 13

Erdnußöl 17

Ueber Mischungen von Olivenöl mit Erdnußöl 18

Rüböl 20

Leinöl 21

Maumenéproben mit verdünnter Schwefelsäure 22

Bemerkungen über das Material des Rührers 26

Maumené-Probe von Leinöl in Mischung mit Olivenöl . . 28

Maumené-Probe von Leinöl in Mischung mit Paraffinöl . . 38

Ueber den Verlauf dieser Maumenéproben 41

Versuche mit anderen Verdünnungsmitteln 43

Rückblick auf die bisherigen Ergebnisse 45

Maumené-Proben mit anderen Oelen in Mischung mit Paraffinöl 46

Mohnöl 46

Sojabohnenöl 49

Cottonöl 50

Einführung eines Reduktionsfaktors in die Berechnung der Thermozahl 53

Kurze Beschreibung der neuen Maumené-Probe 57

II. Teil. Anwendung der neuen Maumené-Probe . . 59

Olivenöl 59

Erdnußöl 60

Rüböl 60

Cottonöl 61

Sojabohnenöl 61

Mohnöl 61

Leinöl 62

Seite

Firnis 69
Standöl 69
Perillaöl 70
Holzöl 70
Beziehungen zwischen Thermozahl, Jodzahl und Hexabromidzahl . 71
Ueber die Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf fette Oele . . 72
Einfluß der Anfangstemperatur 75
Anhang. Ueber die Jodzahl 76
Zusammenfassung der Ergebnisse 80

Einleitung.

Die Genauigkeit der wissenschaftlichen Qualitätsbestimmung der in der Technik verwendeten Oele leidet hauptsächlich unter dem Umstande, daß alle dem Pflanzen- und Tierreich entstammenden Oele und unter diesen besonders die fetten Pflanzenöle Gemenge eines Hauptbestandteils als Träger ihrer technischen Eigenschaften mit anderen verwandten Gemengteilen, oder, wie die fetten trocknenden Oele Gemische aus 3—4 zwar im allgemeinen chemischen Charakter gleichen, aber infolge verschiedener Zusammensetzung technisch verschieden wirkenden Stoffen bestehen. Es bestehen zur Zeit keine exakten Methoden, alle fetten Oele durch Isolierung ihrer einzelnen Bestandteile zu charakterisieren. Zur wissenschaftlichen Qualitätsbestimmung dieser Stoffe wurde deshalb ein von den üblichen analytischen Methoden abweichender Weg eingeschlagen, indem unter Verzicht auf die Durchführung vollständiger chemischer Analyse der Gemengteile die Qualitätsvergleichung durch Erstellung der sog. Kennzahlen auf physikalischem und chemischem Wege durchzuführen versucht wird. Man bestimmt demgemäß bei Oelen das spezifische Gewicht, die Viskosität, das Luftbrechungsvermögen, die Rotation, die Säure-, Verseifungs-, Jod-, Bromzahl, den unverseifbaren Anteil etc. Unter diesen Kennzahlen sind es besonders die Jodzahl und Bromzahl (Hexabromidmethode), welche Schlüsse auf die Quantität gewisser Gemengteile in fetten Oelen und damit auf deren Verwendbarkeit für spezielle Zwecke ziehen lassen. So wichtige Hilfsmittel für die Fett- und Oelanalyse gerade diese Methoden geworden sind, so darf doch nicht verkannt werden, daß mehrere derselben teils wegen ungenügender Ausbildung stattfindender Nebenreaktionen, teils infolge der Veränderungen, die besonders die trocknenden

fetten Oele beim Lagern erleiden, nicht als in jedem Falle derart verlässige Hilfsmittel zur Qualitätsbestimmung gelten können, wie etwa die quantitativen und titrimetrischen Methoden der Mineralchemie. Daß die Bestimmungen der Kennzahlen von fetten Oelen tatsächlich noch an wesentlichen Teilen leiden, zeigt u. a. die Literatur über die Jodzahl und jene der sog. Hexabromidmethode. Es geht jetzt das Bestreben dahin, diese Methoden so exakt auszuarbeiten, als es der Sachlage gemäß möglich ist. Besonders die neuere und neueste Literatur auf diesem Gebiete zeigt, daß nach dieser Richtung zum Teil mit Erfolg gearbeitet wurde.

Zu den genannten Methoden der Ermittlung von Kennzahlen von fetten Oelen zählt auch jene ihrer Thermozahlen, die zuerst von Maumené angegeben wurde, die sog. Maumené-Probe. Sie entstand zu einer Zeit, in der die Bestimmung der Jodzahl noch nicht zu einer quantitativen Methode ausgebildet war, und gehörte damals zu den wichtigsten Oeluntersuchungs-Methoden, welche bei jeder Oelanalyse angewandt wurden.

Infolge der späteren Vervollkommnung der Methode zur Bestimmung der Jodzahl durch von Hübl und Wijs wurde sie allmählich in den Hintergrund gedrängt. Heute beschränkt sich ihre Anwendung in der Hauptsache nur mehr auf England und Amerika.

In jüngster Zeit war es dagegen besonders Tortelli der die Maumené-Probe neuerdings bearbeitete und ihr neues Leben verlieh. In der Tat wurde sie durch die Anwendung seines Thermoleometers zu einer höchst einfachen, billigen und dabei innerhalb gewisser Grenzen zuverlässigen Methode erhoben. Der Tortelli'schen Methode haften jedoch einige Mängel an. Es war deshalb meine Aufgabe, die Bestimmung der Thermozahlen von fetten Oelen einer Revision zu unterziehen.

Literatur.

Schon Chevreul beobachtete, daß fette Oele bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure Glycerin abspalten und dabei Wärme entwickeln.

Maumené[1]) widmete seine Aufmerksamkeit besonders dieser Wärmeentwicklung und fand, daß sich nicht alle fetten Oele gleich stark mit konz. Schwefelsäure erwärmten, daß vielmehr trocknende Oele sich weit stärker erhitzten als nichttrocknende. Er schlug als Erster vor, diese Verschiedenheit der Wärmeentwicklung zur Unterscheidung der fetten Oele, bezw. zum Nachweis von Verfälschungen zu benützen.

Maumené führte die Probe folgendermaßen aus: in ein gewöhnliches Becherglas brachte er 50 g Olivenöl; nach dem Ablesen der Anfangstemperatur ließ er 10 ccm konz. Schwefelsäure von 66° Bé einfließen. Mit Hilfe des Thermometers rührte er das Gemisch gut und solange durcheinander, bis kein Steigen des Thermometerfadens mehr zu beobachten war. Die höchsterreichte Temperatur wurde abgelesen. Die Differenz zwischen dieser und der Anfangstemperatur ergab den Wärmegrad für das Olivenöl. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate waren bei den einzelnen fetten Oelen untereinander vergleichbar, wenn immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde, also immer dieselbe Konzentration der Schwefelsäure, gleiche Anfangstemperatur von Oel und Säure und gleiches Gefäß.

Trocknende fette Oele reagieren heftiger mit konz. Schwefelsäure als nichttrocknende unter unregelmäßiger Wärmeentwicklung und Schaumbildung. Maumené empfahl deshalb, sie mit Olivenöl zu mischen.

A. Casselmann[2]) beabsichtigte, aus den verschiedenen Färbungen, welche die fetten Oele mit Schwefelsäure wechselnder Konzentration ergaben, eine Unterscheidung derselben

[1]) Compt. Rend. 1852. 35. 572.

[2]) Ztschr. f. analyt. Chem. 1867. 479.

zu erzielen. Da sie jedoch diesbezüglich kein stark abweichendes Verhalten zeigten, so versuchte er, wie Maumené aus den Temperaturerhöhungen, welche die fraglichen Oele beim Mischen mit konz. Schwefelsäure s = 1,84 ergaben, Unterscheidungsmerkmale herauszufinden. Er nahm 50 g Oel und ließ unter fortwährendem Umrühren 10 ccm Schwefelsäure in dünnem Strahl aus einer Bürette zufließen. Der Grad der Erhitzung war bei den einzelnen Oelen ein verschiedener und sogar in manchen Fällen genügend groß, um Verfälschungen feststellen zu können. Leinöl gab die höchste Temperaturerhöhung. Ihm folgte das Hanföl, dann das Mohnöl und Sonnenblumenöl. Provenceöl ergab die geringste Wärmeentwicklung.

Einige Jahre später fand Maumené[1]), daß Schwefelsäure, welche auf 320° C erwärmt wurde, ohne daß sie die geringste Menge von Wasser verloren hatte, nach dem Abkühlen ganz andere und zwar höhere Wärmegrade ergab, als nichterhitzte, aber ebenso starke Säure.

Nach Archbutt[2]) kann die Maumené-Probe zweckmäßig wie folgt ausgeführt werden:

50 g Oel werden in ein Becherglas von 100 ccm Inhalt gebracht und dieses zusammen mit der Flasche, welche die Schwefelsäure enthält, in ein geräumiges, mit Wasser gefülltes Gefäß gestellt, bis beide Flüssigkeiten auf dieselbe Temperatur gebracht sind, die nicht weit über 20° C liegen soll. Das Becherglas mit dem Oele wird dann abgewischt und in Baumwolle gestellt, die sich in einem größeren Becherglase befindet. Man senkt das Thermometer ein, notiert die Anfangstemperatur, mißt 10 ccm Schwefelsäure mit einer Pipette ab, läßt sie in ca. 1 Minute in das Oel unter Umrühren mit dem Thermometer einfließen und rührt, bis die Temperatur nicht mehr steigt. Das Maximum der Temperatur, welches sich 1—2 Minuten lang hält, wird notiert. Der gesuchte Wärmegrad ist dann die Differenz zwischen dieser und der Anfangstemperatur.

[1]) Compt. Rend. 1881. 92.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, 304; Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten.

Allen[1]) führt die Maumené-Probe mit 50 g Oel und 20 ccm Schwefelsäure aus. Er findet, daß die gute Uebereinstimmung der Resultate von folgenden Faktoren abhängig ist:

Eine genau gleichstarke, vor Luft sorgfältig geschützte Schwefelsäure, gleiche Temperatur des Oels und der Säure vor der Versuchsausführung, fortgesetztes Durcheinanderrühren von Oel und Säure während des Versuchs und Ablesen der Temperatur, sobald der Quecksilberfaden des Thermometers zu sinken beginnt, sowie dasselbe Gefäß für alle Proben, das außerdem gut gegen Wärmeverlust geschützt ist. Zum besseren Mischen von Oel und Säure mittels des Thermometers steckt Allen dasselbe durch eine dünne, geschlitzte Zinnplatte, die als Rührer wirkt.

Ellis[2]) und Bishop[3]) mischen Oele, welche sich stark mit konz. Schwefelsäure erhitzen mit Mineralöl. Ellis fand, daß keine übereinstimmenden Resultate erhalten werden konnten, wenn die Maximaltemperatur 60° C weit überschritt. Er hält es deshalb für nötig, jedes Oel soweit mit Mineralöl zu verdünnen, daß die höchste Temperatur unter 60° liegt.

Bishop verfährt bei der Berechnung in folgender, nicht ganz richtigen Weise. Eine Mischung von 10 g Lebertran und 10 g Mineralöl mit 20 g Schwefelsäure erwärmt sich um 67°. 20 g Mineralöl allein erhitzten sich um 14°. Die wirkliche Erhitzung des Lebertrans durch Schwefelsäure ist somit 2 (67—14) = 106°.

Jean[4]) hat zur Ausführung der Maumené-Probe einen eigenen Apparat, das Thermeläometer, konstruiert.

Dasselbe besteht aus einem Becherglas als Oelbehälter, das in einem mit Filz gefüttertem Messingbehälter steht. In den Oelbehälter wird der Säurebehälter gestellt. Dieser ist so beschaffen, daß mit Hilfe eines Kautschukschlauches die Säure in den Oelbehälter geblasen werden kann. Das

[1]) Mon. Scient. 1884. 725.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886. 5. 150.—361.
[3]) Journ. Pharm. Chim. 1889. 20. 302.
[4]) Journ. Pharm. Chim. 1889. 20. 337.

Thermeläometer hat den Vorzug, daß Oel und Säure dieselbe Temperatur vor dem Beginn des Versuchs besitzen.

Die Ausführung einer Maumené-Probe nach Jean ist folgende:

Man bringt in den Oelbehälter 15 ccm vorher auf 40—50° C erwärmtes Oel und 5 ccm Schwefelsäure von 65° Bé in den Säurebehälter. Mit Hilfe eines Thermometers rührt man das Oel um. Ist die Temperatur von 30° C erreicht, so wird die Säure zum Oel geblasen und unter fortwährendem Rühren das Maximum der Temperatur, das man dann notiert, abgewartet. Trocknende Oele werden mit 5 ccm Mineralöl gemischt.

Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen geben, entsprechend ihrer Stärke, wechselnde Temperaturerhöhungen für dasselbe Oel. Thomson und Ballantyne[1]) schlugen deshalb vor, die Temperaturerhöhung für 50 g Oel und 10 ccm Schwefelsäure einerseits, für 50 g Wasser und 10 ccm Schwefelsäure andererseits zu bestimmen und das Verhältnis „Temperaturerhöhung des Oeles : Temperaturerhöhung des Wassers“ zu bilden. Auf diese Weise werden die Unterschiede mit Schwefelsäuren verschiedener Stärke bedeutend verringert.

Sherman, Danziger und Kohnstamm[2]) und auch Tortelli[3]) wiesen jedoch nach, daß das Verhältnis auch auf diese Weise nicht konstant wird.

Richmond[4]) benutzt zur Ausführung der Maumené-Probe ein Kalorimeter, welches er sich in der Weise herstellt, daß er ein kleines, hohes Becherglas mittels eines Korkringes in ein wenig größeres setzt. Letzteres steht in einem Zinngefäß, welches mit Baumwolle ausgefüttert ist. Der Wärmewert dieses Apparates wird durch einen besonderen Versuch bestimmt. Richmond findet, daß die Abkühlung in diesem Kalorimeter während einer Maumené-Probe

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891. 10. 234.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24a. 266.
[3]) Chem. Ztg. 1905. 530.
[4]) C. B. 1895. I. 813.

1% nicht übersteigt, sodaß sie vernachlässigt werden kann. Zur Ausführung der Probe mischt er 25 g Oel und 5 ccm Schwefelsäure. Bezüglich der Konzentration der Schwefelsäure bemerkt er, daß die Säure in den Grenzen von 92—100% eine Zunahme der Temperatur hervorruft, die der Stärke der angewandten Schwefelsäure direkt proportional ist.

Die bei einem Versuch entwickelte Wärme rechnet er mit Hilfe einer komplizierten Formel auf 1 Mol. um.

Blasdale[1]) bringt 15 ccm Oel und 5 ccm konz. Schwefelsäure in Reaktion bei einer Anfangstemperatur von 20° C und zeigt an einer Reihe von Oelen den Zusammenhang von Maumenézahl und Jodzahl.

Jenkins[2]) findet bei verschiedenen fetten Oelen Ausnahmen in dem Verhältnis der spezifischen Temperaturreaktion nach Thomson und Ballantyne zu der Jodzahl. Oele, die zu heftig mit Schwefelsäure reagieren, mischt auch er mit Mineralöl.

C. A. Mitchell[3]) arbeitete für die Maumené-Probe ein besonderes Verfahren aus. Trocknende Oele reagieren nach ihm so unregelmäßig mit konz. Schwefelsäure, daß es unmöglich ist, übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die Mischungen mit Olivenöl nach Maumené oder mit Mineralöl nach Ellis führen auch nur teilweise zum Ziel. Die Ausführung der Maumené-Probe in der von Hehner und Mitchell für die Bromthermalprobe vorgeschlagenen Methode gibt dagegen gute Resultate. Der Verfasser verfährt folgendermaßen: 2 g Oel oder dessen Fettsäuren werden in einer vom Vakuum umgebenen Glasröhre in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Anfangstemperatur mit Hilfe eines in Zehntelgrade geteilten Thermometers abgelesen und nun 2 ccm Schwefelsäure von bekannter Konzentration zugegeben. Die Mischung wird mit dem Thermometer durcheinandergerührt und die Endtemperatur abgelesen. Kurz vor dem Ende der Reaktion, die ca. 1 Minute dauert, steigt das sulfurierte Produkt nach oben.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1895. 17. 935.
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1897. XVI. 193.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901. XX. 939.

Bei der Durchführung dieses Verfahrens hat sich gezeigt,

1) daß die Thermozahlen der Fettsäuren der Oele (oxydierte Oele ausgenommen) in direktem Verhältnis zum Bromtest stehen. Ausnahmen bilden Rizinusöl, anscheinend auch Butter und animalische Fette, welche überhitzt worden waren,

2) daß dieses Verhältnis auch für Neutralfette zutrifft,

3) daß die Stärke der Schwefelsäure großen Einfluß auf das Versuchsergebnis ausübt,

4) daß diese Prüfung ev. für die Bestimmung des Oxydationsgrades von Oelen verwendbar ist.

Sherman, Danziger und Kohnstamm[1]) studierten den Einfluß verschiedener Verdünnungsmittel zur Ausführung der Maumené-Probe für trocknende Oele und kamen zu dem Resultate, daß die Gleichmäßigkeit der Reaktion auch durch Anwendung verdünnter Schwefelsäure erreicht wird. Sie schlagen schließlich die Verwendung einer Säure von 89—90% vor, mit welcher sich bei Anwendung von 50 g Oel und 10 ccm Schwefelsäure gut übereinstimmende Resultate erreichen lassen.

Tortelli[2]) verwendet für die Ausführung der Maumené-Probe ein Thermoleometer, das aus einem Vakuumgefäß und einem Thermometer besteht, an welchem zwei Paar Flügelchen aus Platinblech so befestigt sind, daß es gleichzeitig als Rührer dienen kann. Zur Ausführung einer Probe müssen Oel und Schwefelsäure mindestens 1/4 Stunde vor Beginn des Versuches in demselben Raum gestanden sein. Die zu verwendende Schwefelsäure hat eine Dichte von 1,8413.

Mit Hilfe einer Meßpipette bringt man 20 ccm Oel in das Vakuumgefäß, taucht das Thermometer ein, rührt mit demselben ca. 1 Minute um und liest die Temperatur ab. Dann läßt man 5 ccm Schwefelsäure in ununterbrochenem Strahl in ca 30 Sekunden unter ständigem, langsamen Umrühren zum Oel fließen. Das Rühren wird solange fortgesetzt, bis das Temperaturmaximum erreicht ist, bei welchem der

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1902. 24a. 266.

[2]) Chem. Ztg. 1905, 530.
1909, 125. 134. 171. 184. 389.

Thermometerfaden ca. 2 Minuten stehen bleibt. Die Differenz zwischen Anfangstemperatur und Endtemperatur gibt den „Schwefelsäurewärmeindex".

Mit diesem Apparate fand Tortelli für alle untersuchten Oele charakteristische Wärmeindices. Seine Untersuchungsergebnisse seien hier kurz angeführt.

Er fand

a) daß jedes Oel einen ganz spezifischen Erhitzungsgrad besitzt,

b) daß in Gemischen jedes Oel seinen Erhitzungsgrad beibehält, sodaß man aus demselben auch die Menge der etwaigen Zusätze berechnen kann,

c) daß man aus dem Erhitzungsgrad des Oeles einen Schluß auf die Jodzahl machen kann. Eine Ausnahme bildet hiebei das Rizinusöl.

Besonders auffallend ist der Parallelismus zwischen diesem Schwefelsäurewärmeindex und der Jodzahl. Für die nichttrocknenden Oele, welche eine Jodzahl von 80–90 besitzen, ist das Verhältnis dieses Index zur Jodzahl nach Tortelli ungefähr 1:1,84, für die halbtrocknenden Oele mit einer Jodzahl von 100—110 wird das Verhältnis etwas kleiner, nämlich 1:1,65 bis 1:1,55; für die trocknenden Oele mit Jodzahlen von 125–185 beträgt das Verhältnis dieser Konstanten 1:1,55 bis 1:1,41. Eine Ausnahme bildet das Rizinusöl, das trotz seiner geringen Jodzahl (ca. 84) den hohen Wärmeindex 67,8 besitzt, während es nach den obigen Ergebnissen dem Olivenöl (Wärmeindex 44) nahestehen müßte.

Bei den stark reagierenden Oelen schlägt Tortelli vor, sie mit Olivenöl zu vermischen. Die Verdünnung mit Paraffinöl heißt er nicht gut.

Da Olivenöl den niedrigsten Wärmeindex liefert, so müssen Verfälschungen durch höhere Wärmegrade sich leicht bemerkbar machen. Die Methode ist deshalb für Olivenöl ganz besonders brauchbar.

Richter[1]) hat einen besonderen Apparat konstruiert, der demjenigen von Jean sich sehr nähert; er unterscheidet

[1]) Ztschr. f. ang. Chem. 1907. 1605.

sich von demselben dadurch, daß der Säurebehälter nicht im Oelbehälter steht, sondern sich gesondert befindet. Richter wählt als Ausgangstemperatur für seine Versuche 25° C. Die Schwefelsäure hat eine Stärke von 92,5%. Er richtet sein Augenmerk auf das Mengenverhältnis zwischen Oel und Säure und findet, daß dasselbe je nach der Art des Oeles verschieden ist. Für Oelgemische weist er nach, daß deren Verhalten gegenüber der Maumené-Probe nicht so einfacher Natur ist, wie Tortelli annimmt, daß insbesondere der Erhitzungsgrad der Oele in Mischungen nicht der gleiche bleibt.

I.

Experimenteller Teil.

Von all den oben beschriebenen Methoden hat sicherlich die Ausführungsweise nach Tortelli den Vorzug der großen Einfachheit. Sie gestattet eine schnelle Erledigung mehrerer Maumené-Proben hintereinander, ein Umstand, der besonders für die Technik wichtig ist, für welche ja die Methode in erster Linie geschaffen wurde. Aus diesen Gründen habe ich meine sämtlichen Versuche mit dem Tortelli'schen Thermoleometer ausgeführt.

Ich benützte dazu ein Weinhold'sches Gefäß cylindrischer Form nach Tortelli mit einem inneren Durchmesser von 4 cm und einer inneren Höhe von 12 cm. Dasselbe war zur Vermeidung von Wärmestrahlung versilbert. Das Thermometer war mit einem Platinrührer versehen, der dem Tortelli'schen Rührer nachgebildet war. Die Befestigung desselben am Thermometer geschah mittelst zweier Schlitze, durch welche der untere Teil des Thermometers gesteckt wurde.

Zur Verhinderung von Wärmeverlusten nach oben schob ich über das Thermometer nach dem Einfließen der Säure einen in der Mitte durchbohrten Kork.

Einstellung der Schwefelsäure.

Tortelli schreibt für die Ausführung eine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,8413 als bestgeeignete vor. Diese Angabe ist leider ungenau, da nach Lunge[1]) einem spez. Gew. von 1,8413 sowohl eine Säure von 96,7%, wie auch von 97,8% Gehalt entspricht.

Bei derart konzentrierten Säuren führt selbstverständlich die alleinige Bestimmung des spez. Gewichtes nicht zum Ziel. Es ist deshalb nötig, eine titrimetrische Bestimmung auszu-

[1]) Lunge, Chem. Techn. Untersuchungsmethoden.

führen. Das Abmessen der konz. Säure mittelst der Pipette liefert wegen der großen Viskosität der Säure keine richtigen Resultate. Dieselbe muß deshalb abgewogen werden. Die Einstellung der Schwefelsäure führte ich demnach immer so aus, daß ich mit Hilfe eines Holde'schen Wägegläschens ca. 5 g konz. Schwefelsäure genau abwog und dieselbe in einem Meßkolben auf 1000 ccm mit Wasser verdünnte. Diese annähernd $\frac{n}{10}$ Säure titrierte ich mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge unter Anwendung von Methylorange als Indikator.

Die gewöhnliche konz. Schwefelsäure des Handels besitzt eine durchschnittliche Stärke von 93 – 94%; eine konzentriertere Säure mußte durch Eindampfen gewonnen werden.

Die Erhöhung des Prozentgehaltes durch Zugabe von rauchender Schwefelsäure erwies sich bei der nachfolgenden Einstellung als äußerst unpraktisch. Da die rauchende Schwefelsäure immer erhebliche Mengen Schwefeldioxyd enthält, so ist neben der Titration der Schwefelsäure auch eine Bestimmung des Schwefeldioxydgehaltes nötig.

Olivenöl.

Zunächst führte ich Proben mit Olivenöl aus, da gerade dieses Oel nach den bisherigen Erfahrungen das dazu am besten geeignete ist.

Das Oel war ein garantiert reines junges Provenceöl mit den folgenden Konstanten:
Verseifungszahl: 191,9. — Jodzahl: 84,21. - Säurezahl: 1,51.

Die folgenden Versuche wurden mit 20 ccm Olivenöl und 5 ccm Schwefelsäure von 96,2% ausgeführt.

Anfangstemperatur	Endtemperatur	Temp. Erhöhung °
19,5	66,7	47,2
19,2	66,3	47,1
18,9	66,3	47,4
19,3	66,6	47,3

Wie aus den angeführten Temperaturerhöhungen zu ersehen ist, ist die Uebereinstimmung der Resultate eine vorzügliche.

Um den Einfluß verschiedenstarker Schwefelsäure beobachten zu können, machte ich Versuche mit verdünnter Säure. Die Ergebnisse sind die folgenden:

Konzentration der Schwefelsäure %	Temp.-Erhöhung °
96,2	47,2
94,8	44,2
92,5	39,7

Auch mit diesen Säuren waren die Resultate untereinander gut übereinstimmend.

Für die folgenden Untersuchungen verwendete ich nur Schwefelsäuren mit einem Gehalte von 96,2% und 92,5% H_2SO_4. Besonders diese letztere Säure war für die später zu beschreibenden Leinöluntersuchungen sehr geeignet. Ich habe sie deshalb ganz besonders berücksichtigt und gleichsam als Normalsäure benützt. Sie hat auch ferner den Vorzug der leichten Herstellbarkeit.

Festsetzung des Mengenverhältnisses zwischen Oel und Säure.

Wenn man die Literaturangaben über das Mengenverhältnis zwischen Oel und Säuren betrachtet, so findet man sehr große Unterschiede.

Maumené schreibt das Verhältnis von 50 g Oel und 10 ccm Säure vor. An diese Angaben halten sich auch die meisten anderen Autoren. Allen verwendet 50 g Oel und 20 ccm Säure, Tortelli 20 ccm Oel und 5 ccm Säure, Richter 30 g Oel und 10 ccm Säure. Mit Ausnahme von Tortelli und Richter geben die Autoren keine Begründung für

das von ihnen angewendete Mengenverhältnis. Es war deshalb nötig, Klarheit in dieser Hinsicht zu schaffen.

Ich verfuhr dabei so, daß ich bei immer gleichbleibender Menge Schwefelsäure wechselnde Mengen Oel anwandte.

Da das Abpipettieren des Oeles wegen des starken Nachlaufes wechselnde Mengen liefert, habe ich das Oel für alle Versuche auf 0,1 g genau abgewogen. Um den Einfluß der Wärmekapazität des Thermogefäßes, der sich bei kleinen Oelmengen naturgemäß stärker bemerkbar macht, weniger störend zu empfinden, ging ich nicht, wie Tortelli, von 5 ccm, sondern von 10 ccm Schwefelsäure aus. Dieselbe ließ ich in 40 Sekunden zum Oel zufließen.

Olivenöl wie oben. Schwefelsäure 92,5%.

Oelmenge g	Temperatur-Erhöhung °	Bemerkung:
		Leichte Schaumbildung
10	44,7	schwacher SO_2-Geruch.
15	46,8	
18	47,8	
20	47,2	
25	46,4	
30	45,7	
40	43,8	

Die Temperaturerhöhung jedes Mengenverhältnisses wurde mindestens viermal bestimmt.

Diese Versuchsreihe zeigt, daß bei zunehmender Oelmenge zunächst auch eine Zunahme der Temperatur bis zu einem gewissen Maximum stattfindet. Bei weiterer Zugabe von Oel bleibt diese Maximaltemperatur nicht bestehen, sie sinkt vielmehr langsam.

Ganz verschieden davon sind die Angaben Tortelli's, die hier angeführt seien.

Schwefelsäure s = 1,8413.

Angewandte Menge der typischen Säure ccm	des Olivenöls ccm	gef. Temp.-Erhöhg. °
5	20	44,7
5	15	43,8
5	10	42,1
5	5	39,2

Tortelli findet also nur ein Ansteigen der Temperatur mit zunehmender Oelmenge.

Es könnte nun bei meinen Versuchen der Einwand erhoben werden, daß die Verwendung der schwächeren Schwefelsäure von 92,5% Gehalt an der Verschiebung des Mengenverhältnisses von Oel und Säure die Ursache ist. Es seien hier deshalb die Resultate angeführt, die mit einer 96,2%igen Schwefelsäure erhalten wurden. Diese Säure kommt der von Tortelli verwendeten sehr nahe.

Angewandte Menge der typischen Säure ccm	des Olivenöls g	gef. Temp.-Erhöhg. °
10	10	59,8
10	15	61,6
10	18	61,8
10	20	61,5
10	25	57,3
10	30	54,1

Die Tabelle zeigt, daß auch bei Anwendung einer stärkeren Säure sich dasselbe Bild ergibt. Das Mengenverhältnis, welches die größte Temperaturerhöhung ergibt, ist in beiden Fällen dasselbe: 18 g Olivenöl und 10 ccm Schwefelsäure.

Meine Resultate könnten nun ganz zufällig infolge der Zusammensetzung, resp. einer Abweichung des von mir

angewandten Olivenöls bedingt sein. Meine Versuchsergebnisse befinden sich jedoch mit den Resultaten Richters im Einklang. Dieser findet auch ein Zu- und Abnehmen der Temperatur. Das Maximum stellte Richter für Olivenöl bei Anwendung von 25--30 g Oel und 10 ccm Schwefelsäure von 92,5% fest.

Da meine Ergebnisse bezüglich des Mengenverhältnisses zwischen Oel und Säure mit denjenigen Richters nicht vollständig übereinstimmen, war es nötig, noch andere Olivenöle in dieser Richtung zu untersuchen.

Olivenöl aus der Großherzogl. Toscanischen Domäne Badiola, garantiert rein, ca. 5 Monate alt.

Jodzahl: 83,78.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	des Oels g	Temperatur-Erhöhg. °
10	15	42,6
10	20	43,3
10	25	42,8
10	30	42,0
10	40	40,9

Die größte Temperaturerhöhung stellte sich hier bei Anwendung von 20 g Oel und 10 ccm Säure ein.

Olivenöl aus Bari, garantiert rein, ca. 2 Monate alt. Jodzahl 82,01.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	des Oels g	Temperatur-Erhöhg. °
10	15	44,0
10	20	44,7
10	25	44,1
10	30	43,4
10	40	42,5

Außer diesen 3 Oelen hatte ich noch 2 Olivenöle bezüglich dieses Mengenverhältnisses untersucht und bei beiden die größte Temperaturerhöhung mit 18 g Olivenöl und 10 ccm Säure erhalten. Diese Versuchsergebnisse sind in den Tabellen am Schlusse der Arbeit enthalten.

Aus den übereinstimmenden Resultaten, die diese 5 Olivenöle verschiedener Herkunft ergeben, darf man wohl mit Sicherheit behaupten, daß es eine ganz spezifische Eigenschaft dieses fetten Oeles ist, in einem bestimmten Maximalverhältnis mit der Säure zu reagieren.

Erdnußöl.

Bei diesem Oele ermittelte ich in ganz derselben Weise, wie beim Olivenöl, die größte Temperaturerhöhung.

Zur Verfügung stand mir ein garantiert reines, junges Erdnußöl der Bremen-Besigheimer Oelfabriken. Seine Kennzahlen sind:

Verseifungszahl: 188,51. — Jodzahl: 84,53.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	Angewandte Menge des Oels g	Temperaturerhöhung °
10	15	49,2
10	20	50,3
10	22	50,5
10	25	50,3
10	30	48,7
10	40	47,2

Die größte Temperaturerhöhung war hier also bei 22 g Oel und 10 ccm Säure zu konstatieren.

Ein zweites Erdnußöl vom Verein Deutscher Oelfabriken, Mannheim, unbekannten Alters, mit der Jodzahl 84,62, ergab ein gleiches Mengenverhältnis.

Angewandte Mengen der Säure 92,5% ccm	des Oels g	Temp.-Erhöhung °
10	15	48,6
10	20	49,9
10	22	50,2
10	25	50,0
10	30	48,8

Den angeführten beiden Tabellen ist zu entnehmen, daß ca. 22 g Erdnußöl mit 10 ccm 92,5%iger Schwefelsäure die größte Temperaturerhöhung ergeben.

Ueber Mischungen von Olivenöl mit Erdnußöl.

Der hohe Preis für reines Olivenöl ist die Ursache zahlreicher Verfälschungen. Während Rüböl, Sesamöl und Cottonöl verhältnismäßig leicht entdeckt werden können, gelingt der Nachweis des Erdnußöls wegen seiner großen Aehnlichkeit mit dem Olivenöl nur schwer. Es war deshalb interessant zu erfahren, ob die Maumené-Probe eine sichere Erkennung des Erdnußöls zulasse.

Zur Ausführung der Maumené-Proben wurden von den Olivenöl-Erdnußöl-Gemischen 18 g genommen und mit 10 ccm 92,5%iger Schwefelsäure in Reaktion gebracht.

% Erdnußöl in Olivenöl	Temperatur-Erhöhung
0 (rein. Olivenöl)	47,3
5	47,6
10	47,8
20	48,3
40	47,9
50	48,0
60	48,1
80	48,4
100 (rein. Erdnußöl)	49,6

Diese Zusammenstellung läßt ersehen, daß die Temperaturerhöhung zunimmt bis 20% Gehalt an Erdnußöl, dann bis 50% langsam sinkt, um neuerdings bis zur Temperaturerhöhung des reinen Erdnußöls zuzunehmen. Die Kurve (Fig. 1) läßt dieses Verhalten noch deutlicher erkennen.

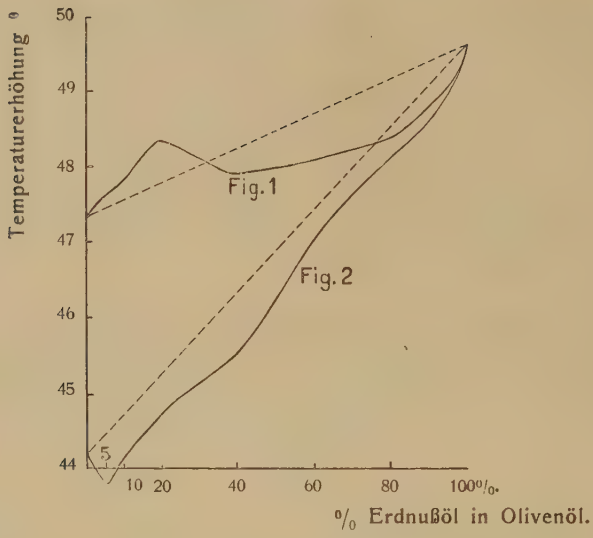
Die folgende Tabelle zeigt die Versuche im gleichen Mengenverhältnis wie oben mit einem andern Olivenöl. Das Erdnußöl blieb dasselbe.

% Erdnußöl in Olivenöl	Temperatur-Erhöhung
0 (rein. Olivenöl)	44,2
5	43,8
10	44,1
20	44,7
40	45,5
60	47,0
80	48,1
100 (rein. Erdnußöl)	49,6

Man sieht hieraus und noch besser aus der sich ergebenden Kurve (Fig. 2), daß zunächst ein Abnehmen der Temperaturerhöhung stattgefunden hat und erst allmählich wieder eine Zunahme eintrat Diese Erscheinung konnte auch Richter an Olivenöl-Erdnußöl-Mischungen machen. Die Abnahme der erzielten Temperaturen war bei seinen Versuchen eine viel beträchtlichere. Bei 5% Erdnußölgehalt hatte die Temperaturerhöhung um 7,3° abgenommen.

Bisher hatte die Maumené-Probe gerade für Olivenöl die größte Bedeutung. Da sämtliche anderen Oele größere Temperaturerhöhungen wie dieses geben, glaubte man auf diese Weise Verfälschungen leicht zu entdecken.

Die Versuchsergebnisse Richters und meine Untersuchung beweisen jedoch, daß auch die Maumené-Probe nicht eindeutige Resultate liefert.



Rüböl.

In der gleichen Weise wie von Olivenöl und Erdnußöl ermittelte ich auch hier die größte Temperaturerhöhung, die ich mit 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) und wechselnder Oelmenge erhalten konnte.

Zur Ausführung der Maumené-Probe hatte ich ein junges, rohes Rüböl zur Verfügung. Seine Kennzahlen sind folgende:
Verseifungszahl: 173,5.— Jodzahl: 99,17 — Hexabromidzahl: nach Eibner-Muggenthaler 5,95.

Angewandte Mengen der Säure 92,5% ccm	des Oels g	Temperatur-Erhöhung °
10	15	55,4
10	20	57,0
10	23	57,5
10	25	57,2
10	30	56,3
10	40	52,6

Dieses Rüböl liefert also mit 23 g die höchste Temperaturerhöhung.

Die folgende Tabelle zeigt die Temperaturerhöhungen, die ein Rüböl mit der Jodzahl 101,97 und der Hexabromidzahl: 7,60 ergab.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	Angewandte Menge des Oels g	Temperatur-Erhöhung °
10	15	55,9
10	20	57,6
10	23	58,5
10	25	58,1
10	30	57,0

Dieses Oel zeigt also bezüglich des Mengenverhältnisses das gleiche Verhalten.

Durch Vorversuche hatte sich gezeigt, daß fette Oele mit einer Jodzahl von mehr als 107 mit der Maumené-Probe nur unsichere Resultate geben. Zur Ausarbeitung der Maumené-Proben auch für diese Oele wandte ich mich direkt dem Leinöl zu, als dem typischsten Vertreter der trocknenden Oele.

Leinöl.

Mischt man Leinöl mit hochkonzentrierter Schwefelsäure, so tritt unter äußerst starker Erwärmung Entwicklung einer großen Menge Schwefeldioxyd unter Aufschäumen der Masse ein. Die dabei erhaltenen Temperaturerhöhungen weichen jedoch so stark voneinander ab, daß sie für eine exakte Untersuchungsmethode als unbrauchbar gelten können. Um auch die Maumené-Probe für Leinöl brauchbar zu gestalten, wurden deshalb verschiedene Wege eingeschlagen.

Es zeigte sich, daß, je kleiner die Menge Leinöl, im Verhältnis zur Menge der Säure ist, das Aufschäumen unter Schwefeldioxydbildung desto schneller eintritt. Die Schnelligkeit der Reaktion ist dabei so groß, daß meistens schon während der Zugabe der Schwefelsäure aus einer Pipette die Masse zu schäumen beginnt. Nimmt man eine größere Menge Oel, so tritt eine weniger heftige Reaktion erst einige Zeit nach der Zugabe der Säure ein.

Es wäre also in der Vergrößerung der Oelmenge ein Weg gegeben, die Heftigkeit der Reaktion zu hemmen. Praktisch ist es jedoch nicht durchführbar, da zur Ausführung einer Probe dann zu große Oelmengen nötig wären.

Sherman, Kohnstamm und Danziger suchen die heftige Reaktion der trocknenden fetten Oele mit Schwefelsäure durch Anwendung einer verdünnteren Säure zu mäßigen. Sie empfehlen die Anwendung einer Schwefelsäure von 89—90%.

Maumené schlägt vor, die trocknenden Oele mit Olivenöl zu mischen und mit dieser Mischung die Probe auszuführen. Ihm schließen sich Thomsen und Ballantyne, Allen und besonders Tortelli an.

Bishop, Ellis, Jean, Jenkins und Gill empfehlen für denselben Zweck Mineralöl, das überhaupt nicht oder nur sehr schwach mit konz. Schwefelsäure reagiert. Mitchell verwendet Tetrachlorkohlenstoff.

Am häufigsten wird die Bestimmung der Maumené-Probe dieser Oele mit Olivenöl- oder Mineralöl-Mischungen ausgeführt.

Maumené-Proben mit verdünnterer Schwefelsäure.

Je verdünnter die Schwefelsäure ist, desto ruhiger wird die Reaktion mit Leinöl und desto schwächer die Temperaturerhöhung. Die Stärke der zur Verwendung gelangenden Säure wird jedoch zweifach begrenzt. Einerseits soll die Säure schwach genug sein, um mit den trocknenden

Oelen ruhig zu reagieren, andererseits muß sie aber auf nichttrocknende Oele noch so einwirken, daß eine gut merkliche Temperaturerhöhung eintritt und die Reaktion innerhalb eines gewissen Zeitraumes vollendet ist. Es muß dies deshalb verlangt werden, damit die Temperaturerhöhungen der trocknenden und nichttrocknenden Oele miteinander verglichen werden können.

Zur Ausführung der Maumené-Proben benützte ich ein garantiert reines Reinöl mit folgenden Kennzahlen: Verseifungszahl: 193,2.— Jodzahl: 174,57.— Hexabromidzahl: 51,23.—

Die folgende Tabelle zeigt die Temperaturerhöhungen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure wechselnder Konzentration auf Leinöl erhalten wurden.

No.	Säuremenge ccm	Oelmenge g	Konz. der Säure %	Temperatur-Erhöhung
1	10	50	92,0	110,3—113,4
2	5	25	92,0	103,5—107,9
3	10	50	84,0	106,0—107,2
4	10	45	84,0	106,4—107,8
5	10	40	84,0	108,6—109,7
6	10	35	84,0	108,4—109,3
7	10	50	83,4	104,2—105,8
8	10	40	83,4	106,4—108,4
9	10	30	83,4	102,9—104,4
10	10	50	82,4	101,2—103,3
11	10	40	82,4	103,2—105,4
12	10	35	82,4	105,2—105,7
13	10	30	82,4	102,9—103,6
14	10	20	82,4	91,1—93,0
15	10	35	82,0	102,6—103,5
16	10	30	78,3	48,4
17	10	20	78,3	22,8—26,5

Bei sämtlichen Proben bestand das Material des Rührers aus Platin.

Erläuterungen zu vorstehender Tabelle.

Zu No. 1. Das Oel färbt sich durch die Zugabe der Schwefelsäure zunächst braun und verdickt sich allmählich. Bei ca. 50° C ist es strengflüssig geworden. Die Temperatur steigt weiter, bei ca. 80° C wird die Masse etwas dünner, die Farbe wird dabei immer dunkler. Bei ca. 105° C sieht die Masse etwas blasig aus und entwickelt Schwefeldioxyd. Die Entwicklung desselben wird immer heftiger und schließlich schäumt die ganze Masse auf. Das Volumen nimmt dabei so zu, daß die Größe des Thermogefäßes nicht mehr hinreicht, das schaumige, fast schwarze Oel-Schwefelsäure-Produkt fließt in großer Menge außen am Gefäß ab. Der im Gefäß nach Beendigung der Reaktion zurückbleibende Teil ist tief schwarz-braun, in der Kälte sehr strengflüssig und stark klebend. Die Temperaturerhöhungen differieren um 3,1°. Die Dauer der Reaktion beträgt 5—7 Minuten.

Zu No. 2. Um das starke Ueberschäumen des Reaktionsproduktes zu vermeiden, hatte ich die halbe Menge genommen. Die Reaktionsmasse schäumt zwar ebenfalls auf, aber die Größe des Gefäßes ist in diesem Falle genügend. Die Proben zeigen kein wesentlich verschiedenes Verhalten von dem oben angegebenen. Die Uebereinstimmung der Resultate ist keine bessere geworden.

Zu No. 3—6. Mit einer 84,0 %igen Schwefelsäure ist die Einwirkung auf Leinöl träger. Das Oel färbt sich bei Zugabe der Säure erst rot-braun; allmählich mit steigender Temperatur geht die Farbe dann in braun bis braunschwarz über. Auch hier konnte ich wieder die Beobachtung der vorübergehenden Verdickung machen. Bei ca. 103—105° C trat Schaumbildung ein unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Schaum und Schwefeldioxyd waren jedoch in allen Fällen geringer wie bei Anwendung einer 92 %igen Schwefelsäure.

Eigentümliche Beobachtungen konnte ich hier bezüglich des Verlaufes der Reaktion machen. Bei den meisten Reaktionen war der Anstieg der Temperatur ein gleichmäßig

schneller. Bei ca. 105° trat die Schaumbildung ein. Wesentlich anders verlief ein kleinerer Teil meiner Maumené-Proben. Bei diesen stieg die Temperatur anfangs sehr schnell an und verlangsamte dann. Bei ca. 105—110° C trat hier noch keine Schaumbildung ein, das Thermogefäß beschlug sich jedoch innerlich mit kleinen Wassertröpfchen. Erst bei ca. 120° schäumte die Masse auf.

Ich versuchte nun die Ursachen dieser Erscheinung zu ergründen und hielt mich deshalb an äußerste Gleichmäßigkeit der Ausführung. Aber obwohl ich die Schwefelsäure immer in genau 40 Sekunden in rascher Tropfenfolge unter gleichmäßig schnellem Rühren zugab, war es mir nicht gelungen, eine einheitliche Auslösung der Reaktion zu erzielen. Um bessere Versuchsbedingungen zu schaffen, habe ich das Mengenverhältnis zwischen Oel und Säure geändert. Aber auch auf diese Weise war keine Besserung zu erzielen. No. 3—6 zeigen die erhaltenen Temperaturerhöhungen. Die Dauer der Reaktionen war 10—12 Minuten.

Zu No. 7—9. Hier macht sich die schwächere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Leinöl stark bemerkbar. Trotzdem sind die erhaltenen Resultate schlecht übereinstimmend. Die Dauer der Reaktion beträgt bei No. 7 ca. 22 Minuten, bei No. 8 ca. 20 Min., bei No. 9 ca. 17 Min., sie ist also vom Mengenverhältnis abhängig.

Zu No. 10—14. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, konnte ich auch mit einer 82,4%igen Schwefelsäure keine gut übereinstimmenden Resultate erhalten. Die Reaktionsdauer nimmt stark zu. Um sie etwas zu kürzen, war ich gezwungen, bei gleichbleibender Schwefelsäuremenge weniger Oel zu nehmen. Bei No. 11 war die durchschnittliche Dauer 27 Min., bei No. 12 20 Min., bei No. 14 ca. 15 Min.

Um die Resultate der Versuchsreihe noch zu vervollständigen, führe ich hier die Temperaturerhöhungen an, die mit einer 78,3%igen Schwefelsäure erhalten wurden. Der Verlauf der Reaktion bei No. 16 und 17 war ein äußerst langsamer. Hier trat nicht die geringste Bildung von Schwefeldioxyd und mithin auch kein Schäumen auf. Das Reaktionsprodukt war rotbraun. Der Versuch No. 16 war erst nach

2 Stunden beendigt, bei No. 17 war erst nach 1 Std. 20 Min. die höchste Temperatur erreicht.

Eine so verdünnte Schwefelsäure kann selbstverständlich für eine Maumené-Probe nicht mehr in Betracht kommen.

Noch verdünntere Schwefelsäure gibt überhaupt keine Erwärmung mehr, sie liefert lediglich Farbenreaktionen. Als Beispiel sei hier die Reaktion auf Rüböl nach Holde angeführt. Dieser verwendet Schwefelsäure s = 1,53, die mit Rüböl eine Grünfärbung liefert.

Auf nichttrocknende Oele ist die Einwirkung einer verdünnteren Schwefelsäure eine noch viel trägere im Vergleich mit trocknenden Oelen.

50 g Olivenöl gaben mit 10 ccm Schwefelsäure (82,4%) nach 55 Min. eine Temperaturerhöhung von 23,9°.

Ergebnis: Die Uebereinstimmung der Resultate unter sich ist bei Anwendung einer schwächeren Säure keine wesentlich bessere geworden. Die Fehlergrenzen werden zwar mit abnehmender Säurekonzentration kleiner, sie sind aber, verglichen mit der guten Uebereinstimmung der Resultate bei Olivenöl, noch zu groß.

Bemerkungen über das Material des Rührers.

Ursprünglich hatte ich mit einem Rührer aus Glas gearbeitet Derselbe bestand aus einem oben und unten offenen Glasrohr, an dessen unterem Ende zwei Flügel angeschmolzen waren. In dieses Glasrohr wurde das Thermometer gesteckt. Die untere Rohrweite war so groß, daß nur die Quecksilberkugel des Thermometers hindurchgeschoben werden konnte. Dieser Rührer hatte den Nachteil, daß er infolge seiner großen Masse viel Wärme verschluckte, was sich besonders bei Anwendung kleiner Oelmengen, wie z. B. beim Olivenöl, störend bemerkbar machte. Eine weitere Unannehmlichkeit war die folgende: Die Verbindungsstelle zwischen dem unteren Ende des Rührers und dem

Thermometer konnte nicht vollständig abgedichtet werden. Es geriet infolgedessen Oel-Schwefelsäure-Gemisch in das Rohr des Rührers. Durch die Wärmeentwicklung beschlug sich dieses dann innerlich mit kleinen Wassertröpfchen, sodaß das Ablesen des Thermometers erschwert wurde.

Als Ersatz für diesen Glasrührer wählte ich einen Rührer aus Platin. Da ich mir über die Größe desselben nicht sofort klar war, machte ich zuerst Versuche mit einem Rührer aus Zinn, wie Allen ihn anwandte. Merkwürdigerweise stimmten die Resultate mittelst dieses Zinnrührers nicht mit jenen des Platinrührers überein, obgleich die Größenverhältnisse beider Rührer annähernd dieselben waren. Es war deshalb interessant, auch andere Metalle zu prüfen. Ich wählte dazu noch Aluminium und Eisen.

In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Temperaturerhöhungen enthalten, die mit derselben Säure, aber verschiedenen Metallen als Rührer erhalten wurden.

Oelmenge g	Säuremenge ccm	Konz. der Säure	Temperatur-Erhöhung	Rührer
50	10	83,4	105,2—106,3	Platin
50	10	83,4	104,7—105,5	Eisen
50	10	83,4	99,5—101,9	Zinn
50	10	83,4	93,4—94,8	Aluminium.

Nach ca. 10 Maumené-Proben war der Zinnrührer noch nicht angegriffen. Auch der Aluminiumrührer zeigte nur sehr geringe Spuren der Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Am Eisenrührer waren deutliche Merkmale einer geringen Auflösung zu beobachten.

Sonderbar sind nun die hier erhaltenen Resultate. Mit dem Platinrührer waren die größten Temperaturerhöhungen erhalten worden, die anderen Metalle folgen in der Reihenfolge: Eisen, Zinn, Aluminium.

Eigentlich war zu erwarten, daß die Temperaturerhöhungen mittelst des Eisenrührers die kleinsten werden müssen, da ja Eisen am stärksten angegriffen wurde und infolge-

dessen für sich am meisten Säure verbrauchte. Die übrigbleibende Säuremenge hätte demnach, da die Oelmenge dieselbe blieb, nicht mehr für die ganze Oelmenge genügt und die Temperaturerhöhung hätte geringer werden müssen.

Auch die Verschiedenheit der spezifischen Wärmen der benützten Metalle kann nicht die Ursache hiefür sein.

Der Einfluß der Metalle muß hier demnach ein anderer sein.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Leinöl ist kein einheitlicher Vorgang, es treten neben Hauptreaktionen zahlreiche Nebenreaktionen auf. Jede dieser Reaktionen wird aber verschiedene Mengen Wärme entwickeln. Es ist nun die Möglichkeit gegeben, daß unter dem Einfluß eines bestimmten Metalles oder dessen Salzes eine dieser zahlreichen Reaktionen besonders begünstigt wird, während andere Reaktionen gehemmt werden. Im Falle des Aluminiumrührers müßte also eine Reaktion gefördert werden, die weniger Wärme entwickelt, woraus sich die geringe Temperaturerhöhung des Gemisches erklären würde.

Maumené-Probe von Leinöl in Mischung mit Olivenöl.

Da die Resultate, die ich mit verdünnterer Schwefelsäure erhielt, eine genügende Uebereinstimmung nicht zeigten, so war es nötig, einen anderen Weg einzuschlagen, nämlich das trocknende Oel mit einem nichttrocknenden Oel zu mischen und mit dieser Mischung die Probe auszuführen. Als Mischungsmittel sind verschiedene nichttrocknende Oele geeignet. Da der Zweck desselben der ist, die Endtemperatur der Reaktion herunterzudrücken, so erklärte sich von selbst, daß einem Oel mit niedriger Temperaturerhöhung der Vorzug zu geben ist. Es ist deshalb für diesen Zweck das Olivenöl, das die niedrigste eigene Temperaturerhöhung besitzt, ganz besonders empfohlen worden.

Ueber das Mischungsverhältnis von trocknendem und nichttrocknendem Oel sind von den meisten Autoren keine

besonderen Angaben gemacht. Sie mischen in **einem** bestimmten Verhältnis. Tortelli dehnte diese Mischungsmethode weiter aus. Er beschränkt sich nicht nur auf **ein** bestimmtes Verhältnis, sondern findet allgemein, daß fette Oele in Gemischen ihren spezifischen Erhitzungsgrad beibehalten. Mischt man also zwei Oele in irgendeinem, aber bekannten Verhältnis, miteinander, und ist der Erhitzungsgrad eines der beiden Oele bekannt, so kann man aus der Temperaturerhöhung des Gemisches bei der Maumené-Probe den Erhitzungsgrad des anderen Oeles berechnen. Tortelli folgert noch weiter: kennt man die beiden miteinander gemischten Oele und deren Erhitzungsgrade, so kann man bei unbekanntem Mischungsverhältnis aus der Temperaturerhöhung des Gemisches die Menge der Zusätze berechnen.

Richter wies bereits darauf hin, daß fette Oele in Gemischen sich nicht so einfach verhalten, wie Tortelli annimmt.

Es war deshalb nötig, diese Mischungsmethode ganz besonders zu studieren.

Bei sämtlichen bisher ausgeführten Maumené-Proben ist die Temperaturerhöhung gleichbedeutend mit der Thermozahl. Bei den nun folgenden Proben mit den Oelgemischen muß aus der gefundenen Temperaturerhöhung die Thermozahl des trocknenden Oeles erst berechnet werden. Die Berechnung der Thermozahl geschieht auf folgende Weise: Werden G_1 g einer Flüssigkeit von der Temperatur t_1 mit G_2 g einer anderen Flüssigkeit von der Temperatur t_2 gemischt, so stellt sich eine Mischungstemperatur t_m ein. Die Wärmegleichung hiefür lautet:

$G_1 \cdot C_1 (t_m - t_1) = G_2 \cdot C_2 (t_2 - t_m)$, wobei C_1 und C_2 die spezifischen Wärmen der betreffenden Flüssigkeiten sein sollen.

Für die Berechnung der Thermozahl aus der Temperaturerhöhung kommt nur der Moment nach der vollendeten Einwirkung der Schwefelsäure auf die beiden Oele in Betracht. Für Olivenöl sollen in der obigen Formel die Werte mit dem Index: 1, für Leinöl mit dem Index: 2 gelten.

Bekannt ist dann für die Berechnung das Mischungsverhältnis, die Temperaturerhöhung des Olivenöls, sowie die Temp.-Erhöhung der Mischung. Die Thermozahl t_2 des Leinöls ist dann

$$t_2 = \frac{t_m \cdot (G_1 \cdot C_1 + G_2 \cdot C_2) - t_1 \cdot G_1 \cdot C_1}{G_2 \cdot C_2}$$

Alle Autoren vernachlässigen die spez. Wärme der Oele, sodaß die Formel wie folgt aussieht:

$$t_2 = \frac{t_m (G_1 + G_2) - t_1 \cdot G_1}{G_2}$$

Tortelli schreibt die Formel

$t_2 = (t_m - t_1) \cdot \frac{G_1}{G_1 + G_2} \cdot \frac{G_1 + G_2}{G_2}$ welche besonders gut erkennen läßt, daß es für die Berechnung nicht nötig ist, die absoluten Oelmengen zu wissen, wohl aber deren Verhältnis.

Die Berechnungsweise von Bishop ist bereits in den Literaturangaben angeführt.

Zur Ausführung der nun folgenden Maumené-Proben habe ich Leinöl und Olivenöl mit folgenden Kennzahlen benützt:

Leinöl: Jodzahl 176,7.— Verseifungszahl: 193,6.—; Säurezahl: 1,51.— Hexabromidzahl: 51,8.

Olivenöl: Jodzahl: 84,21.—, Verseifungszahl: 191,9.— Säurezahl: 2,52.

Versuche mit 30 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure 96,2%.

% Leinöl in Olivenöl	Temp.-Erhöhung °	Thermozahl für Leinöl
0	55,6	—
5	60,4	151,60
7,5	64,25	170,93
10	67,7	176,60
12,5	69,1	163,60
15	71,1	158,93
20	74,5	150,10
25	76,8	140,00
30	77,25	127,77

Die Thermozahl des Leinöls ist nach der obigen Formel unter Verwendung der Temperaturerhöhung des Olivenöls von 55,6 berechnet.

Die in der Tabelle angeführten Temperatur-Erhöhungen sind das Mittel aus je 5 Bestimmungen. Ueber 30% Leinöl in Olivenöl konnte nicht hinausgegangen werden, da bei der Probe Schäumen eintrat und die Resultate nicht mehr übereinstimmten.

Aus der Tabelle und insbesondere gut aus der sich ergebenden Kurve (Fig. 1) kann man ersehen, daß das Verhalten der Olivenöl-Leinöl Mischungen keineswegs so einfacher Natur ist, als man erwarten könnte. Die Thermozahl für das Leinöl erreicht ihren höchsten Wert mit 176,6 bei einer Mischung, bestehend aus 10% Leinöl und 90% Olivenöl.

Es blieb nun die Frage, wie sich dieses sonderbare Verhalten der fetten Oele in Gemischen erklären liese.

Zur Lösung derselben beabsichtigte ich die Verseifungszahl, die Säurezahl und die Jodzahl dieser Gemische zu bestimmen und mit den berechneten Werten zu vergleichen.

Die Bestimmung der Verseifungszahl führte ich nach Köttsdorfer aus. Ich konnte aber keine derart gut übereinstimmenden Zahlen erhalten, um sie für diesen Zweck zu gebrauchen. Der Unterschied der Verseifungszahl der beiden reinen Oele beträgt auch nur 1,5, geringe Versuchsfehler geben also schon einen bedeutenden Ausschlag.

Die Ermittlung der Säurezahl geschah in der Weise, daß ich ca. 5 g genau gewogenen Oeles in 50 ccm eines neutralisierten Gemisches aus Aethyl- und Amylalkohol (1:2) löste, Phenolphthalein zusetzte und mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge titrierte. Die Titration galt für beendigt, wenn ein Tropfen Kalilauge die Emulsion auch dann noch rosa färbte, nachdem ca. 1 Min. lang umgeschüttelt wurde.

Die Jodzahl wurde nach v. Hübl-Waller ausgeführt, bei 24stündigem Stehen und einem Jodüberschuß von ca. 50%.

Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchung sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

% Leinöl in Olivenöl	Säurezahl berechn.	Säurezahl prakt.	Jodzahl berechn.	Jodzahl prakt.
Rein. Olivenöl	—	1,51	—	84,21
Reines Leinöl	—	2,52	—	176,70
5	1,56	1,45	88,83	89,14
10	1,61	1,61	93,46	93,50
15	1,66	1,58	98,08	98,64
20	1,71	1,70	102,71	102,35
25	1,76	1,84	107,34	107,20
30	1,81	1,78	111,97	111,80
40	1,91	1,95	121,21	121,32

Vergleicht man in dieser Tabelle die berechneten und praktisch erhaltenen Werte, für die Säurezahlen der Gemische, so sieht man, daß, abgesehen von einigen Schwankungen, keine Unterschiede bestehen. Aus der Säurezahl ist also eine chemische Veränderung, die durch das Mischen der beiden Oele eingetreten sein soll, nicht zu erkennen.

Ganz im Gegensatz zu meinen Ergebnissen stehen die Angaben Richters. Dieser findet bei der Ermittlung der Säurezahlen ähnliche Abweichungen wie bei der Thermozahl.

Meine späteren Untersuchungen bestätigen jedoch meine Ergebnisse.

Auch der Vergleich der berechneten und praktisch erhaltenen Jodzahlen zeigt nichts Wesentliches. Auch Richter findet hier keine Analogie mit der Thermozahl, obwohl er eine merkliche Abweichung der berechneten und praktisch erhaltenen Jodzahlen konstatieren kann.

Die quantitative Untersuchung hatte also keine Aufklärung gebracht.

Ich suchte deshalb durch Aenderung der Säurekonzentration, bezw. des Mengenverhältnisses zwischen Oel und Säure Einblick in die Reaktion zu erhalten.

Versuche mit 30 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure 92,5%.

% Leinöl in Olivenöl	Temp.-Erhöhung °	Thermozahl für Leinöl
0	46,0	—
5	49,1	108,0
10	52,5	111,0
15	57,0	119,3
20	61,0	121,0
25	66,5	128,0
30	73,7	138,3
35	77,1	134,9
40	80,7	132,7

Verfolgt man hier das Ansteigen der Thermozahlen, (Fig. 2), so findet man, daß bei Verwendung der 92,5%igen Säure das Maximum mit einer 30%igen Mischung erreicht wurde, im Gegensatz zur 96,2%igen Schwefelsäure, bei welcher das Maximum mit einer 10%igen Mischung eintrat, obwohl bei beiden Versuchen das Mengenverhältnis zwischen Oelgemisch und Säure dasselbe geblieben war.

Der folgenden Versuchsreihe legte ich das Mengenverhältnis Tortelli's zugrunde, welcher 20 ccm Oelgemisch und 5 ccm Schwefelsäure verwendet. Statt 20 ccm Oelgemisch abzupipettieren, wog ich 18 g desselben ab.

Versuche mit 18 g Oelgemisch und 5 ccm Schwefelsäure 96,2%.

% Leinöl in Olivenöl	Temp.-Erhöhung °	Thermozahl für Leinöl
0	47,1	—
5	50,8	121,1
10	54,7	123,1
15	58,6	123,8
20	62,6	124,6
25	67,0	126,70
30	71,0	126,77
35	74,9	126,53
40	79,1	127,1

Betrachtet man diese Tabelle (Fig. 3), so bemerkt man, daß hier in den Grenzen von 25—40% die Resultate einander sich sehr nähern. Die durchschnittliche Temperaturzunahme von 5 zu 5% an Leinöl beträgt nur 3,9°. Da der geringste Ablesefehler am Thermometer große Abweichungen in der Thermozahl, besonders bei den höherprozentigen Gemischen zur Folge hat, so ist gerade dieses Mengenverhältnis nicht sehr günstig.

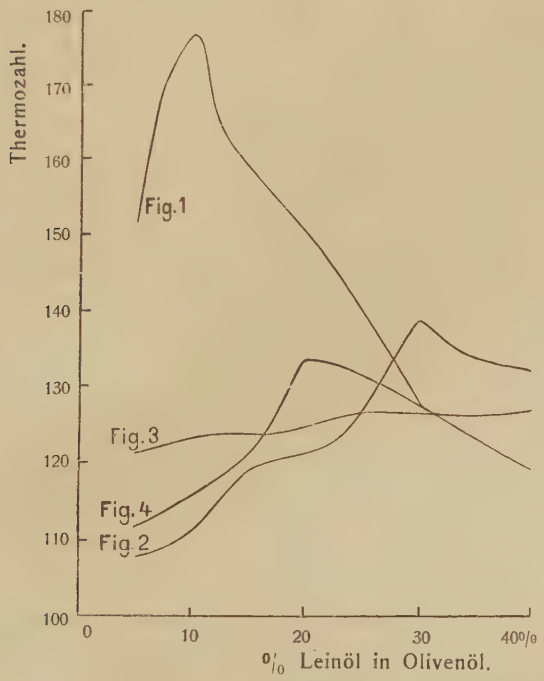
Tortelli, welcher dasselbe Verhältnis anwendet, führt in einer Tabelle die Resultate einer 20%igen, 25%igen und 40%igen Leinöl-Olivenöl-Mischung an. Da diese Resultate bei ihm ziemlich gleich sind, so nahm er an, daß dies in jedem Gemisch der Fall sei und stellte deshalb den Satz auf, daß fette Oele in Gemischen ihren spezifischen Erhitzungsgrad beibehalten. Schon die unteren Glieder der obigen Tabelle beweisen das Gegenteil. Wendet man dagegen nicht das Mengenverhältnis Tortelli's an, so ergeben sich vollständig veränderte Verhältnisse. Der Grund, warum gerade bei dem Mengenverhältnis Tortelli's die Thermozahlen einander sich nähern, dürfte wohl in dem großen Oelüberschuß im Verhältnis zur Säure liegen. Wie ich bereits bei Olivenöl festgestellt habe, reagieren 18 g dieses Oels am stärksten mit 10 ccm Schwefelsäure. Bei dem obigen Verhältnis ist also die Schwefelsäure nicht imstande, auf alles Oel einzuwirken, es wird ein unveränderter Teil übrigbleiben, der temperaturausgleichend wirkt.

Aus den drei vorliegenden Tabellen geht hervor, daß eine Beziehung zwischen der Menge Oelgemisch einerseits und der Menge Säure andererseits herrschen muß. Es war also immer noch zu hoffen, daß bei einem bestimmten Mengenverhältnis eine Uebereinstimmung der Thermozahlen eintritt.

Als nächstes Mengenverhältnis wählte ich 18 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure 92,5%. Es ist dies dasselbe Verhältnis, bei welchem Olivenöl und Schwefelsäure sich am stärksten erwärmen.

% Leinöl in Olivenöl	Temp.-Erhöhung C	Thermozahl für Leinöl
0	47,6	—
5	50,8	111,6
10	54,4	115,6
15	58,6	120,9
20	64,7	133,1
25	68,6	131,6
40	76,3	119,4

Auch bei diesem Mengenverhältnis trat keine Uebereinstimmung der Thermozahlen ein. (Fig. 4).



Für die nächsten Versuche bestimmte ich das Mengenverhältnis zwischen Oelgemisch und Säure, bei welchem mit einer gleichbleibenden Menge Schwefelsäure, aber wech-

selnder Menge Oelgemisch die größte Temperaturerhöhung eintrat. Nachfolgend sind die Oelmengen und die Temperaturerhöhungen angegeben.

% Leinöl in Olivenöl	Säuremenge 92,5%. ccm	Oelmenge g	Größte Temp.-Erhöhung
0	10	18	47,3
5	10	21	51,2
10	10	25	54,4
20	10	27	62,9
30	10	30	73,7
40	10	32	81,4

Die Fehler bezüglich der Oelmenge sind hier ziemlich groß, da eine Differenz von 1 -2 g Oel sich in der Temperaturerhöhung kaum bemerkbar macht.

Da der Einfluß der Wärmekapazität des Vakuumgefäßes auf die Temperaturerhöhung bei kleinen Mengen des Reaktionsgemisches sich naturgemäß stärker bemerkbar macht, als auf große Oelmengen, so läßt sich aus diesen Temperaturerhöhungen die Thermozahl nicht richtig berechnen.

Es war deshalb nötig, sämtliche Bestimmungen mit einem Einheitsvolumen auszuführen. Hiezu wählte ich das Volumen, welches 30 g Oel + 10 ccm Schwefelsäure = ca. 43 ccm einnahmen.

% Leinöl in Olivenöl	Säuremenge ccm	Oelmenge g	Temp.-Erhöhg. °	Thermozahl
0	14,3	25,7	52,5	--
5	12,9	27,0	56,2	126,5
10	11,4	28,4	60,0	127,5
20	10,8	29,0	66,5	122,5
30	10,0	30,0	73,5	122,5
40	9,4	30,0	80,7	123,0

Auch bei diesen Mengenverhältnissen findet keine völlige Uebereinstimmung der berechneten Thermozahlen für Leinöl statt.

Wenn nun auch bei Anwendung aller dieser verschiedenen Mengenverhältnisse keine gleichwertigen Resultate erzielt werden konnten, so ist doch noch keine Veranlassung gegeben, diese Mischungsmethode mit Olivenöl ohne weiteres zu verwerfen. Der eine Zweck, gute übereinstimmende Temperaturerhöhungen bei den einzelnen Oelgemischen zu erhalten, ist vollauf erreicht. Die Bedingung, unter der diese Methode gebraucht werden kann, ist die, daß man für alle Maumené-Proben von Oelen, welche zu heftig mit der Schwefelsäure reagieren, sich für ein bestimmtes Oelgemisch entscheidet, z. B. eine 30%ige Mischung mit Olivenöl. Das Mengenverhältnis zwischen Oelgemisch und Säure wird, je nach dem zu untersuchenden trocknenden, bezw. halbtrocknenden Oel dasjenige sein, bei dem mit 10 ccm Säure die größtmöglichste Temperaturerhöhung erreicht werden kann.

Die daraus berechneten Thermozahlen sind dann selbstverständlich nicht absolut, sondern relativ. Ein Nachteil des Verfahrens ist dann nur der, daß sich die berechneten Thermozahlen dieser Oele nicht mit den Temperaturerhöhungen, die durch direkte Verwendung der reinen Oele ohne Mischungsmethode erhalten werden, vergleichen lassen.

Voraussetzung für die Mischungsmethode mit Olivenöl ist jedoch, daß sich alle fetten Oele in Gemischen gleich gegenüber der Maumené-Probe verhalten.

Zur Feststellung dieser Hauptbedingung habe ich drei verschiedene garantiert reine Olivenöle mit 30% eines bestimmten Leinöles gemischt.

Je 30 g der reinen Olivenöle bezw. deren Gemische mit Leinöl und 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) wurden zur Maumené-Probe angewandt.

Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Oel	Temp.-Erhöh. °	Oelgemisch	Temp.-Erhöh. °	Thermo-zahl
Oliv.-Öl N. 1	45,6	Olivenöl Nr. 1 + 30% Leinöl	72,3	134.6
„ N. 2	43,4	„ „ 2 „ „	70,3	133,07
„ N. 3	41,5	„ „ 3 „ „	66,9	126,2

Man sieht aus der Tabelle, daß die Thermozahlen dieses Leinöls ganz bedeutende Unterschiede zeigen.

Um dennoch die Olivenöl-Mischungsmethode beibehalten zu können, wäre es notwendig, bei jedesmaliger Anwendung von frischem Olivenöl auch eine neue Tabelle für Durchschnittswerte der Oele auszuarbeiten. Dies macht aber die Anwendung der Maumené-Proben zu umständlich.

Maumené-Proben von Leinöl in Mischung mit Paraffinöl.

Für die folgenden Versuche hatte ich Paraffinöl, D. A. B. 5, als Verdünnungsmittel benützt. Ich wählte gerade dieses Oel, weil es mit konz. Schwefelsäure keine Temperaturerhöhung gibt. Versuche, die ich bei einer Anfangstemperatur von 60° vornahm, zeigten, daß auch bei dieser Temperatur noch keine Einwirkung stattfindet. Lediglich bei längerem Stehen von Paraffinöl mit Schwefelsäure entsteht an der Berührungsfläche zwischen Oel und Säure eine leichte Gelbfärbung. Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit war ich gezwungen, öfters Paraffinöl nachzukaufen; dasselbe zeigte aber immer genau das gleiche Verhalten. Für die Berechnung der Thermozahl gilt auch hier die bei der Olivenölmischungs-Methode angewandte Formel:

$$t_2 = \frac{t_m (G_1 + G_2) - t_1 \cdot G_1}{G_2}$$

Die Größen mit dem Index 1 sollen für Paraffinöl, die mit dem Index 2 für das fette Oel gelten. Paraffinöl gibt für sich keine Temp.-Erhöhung, t_1 ist also = 0 zu setzen.

Die Formel lautet dann:

$$t_2 = \frac{t_m (G_1 + G_2)}{G_2}$$

Suzzi[1]), der auch Paraffinöl als Verdünnungsmittel empfiehlt, verwendet die Formel:

$$g = \frac{i}{r} \cdot v,$$

worin g den gesuchten Erhitzungsgrad (Thermozahl), i die beobachtete Temp.-Erhöhung, r das Volumen der Mischung minus dem Volumen des Mineralöls und v das Gesamtvolumen der Mischung bedeutet; sie stimmt also mit der von mir oben angeführten Formel vollständig überein. Ich führe sie nur deshalb an, weil aus einer Anmerkung Tortelli's[2]) der Anschein erweckt wird, als hätte Suzzi für die Paraffinölmischungen eine eigene Formel aufgestellt.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 60% Leinöl.

Angewandte Menge d. Säure 96,2% ccm	Angewandte Menge d. Oelmischung g	Leinöl g	Temp.-Erhöhung °
10	20	12,0	89,7
10	25	15,0	92,4
10	30	18,0	95,3
10	35	21,0	93,6

Die einzelnen Temperaturerhöhungen sind schlecht übereinstimmend.

[1]) Boll. Chem. Pharm. 1905. 44. 301. s. auch Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette u. Wachsarten. 5. Aufl. S. 620.

[2]) Chem. Ztg. 1909. 134.

Die höchsterreichbare Temperaturerhöhung war bei Anwendung von 30 g Oelgemisch = 18 g Leinöl und 10 ccm Säure eingetreten. Die Thermozahl berechnet sich für dieses Verhältnis zu 158,89.

Um besser übereinstimmende Resultate zu erhalten, war es nötig, die Endtemperatur durch größeren Zusatz von Paraffinöl noch weiter zu erniedrigen.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 50% Leinöl.

Angewandte Menge d. Säure 96,2% ccm	d. Oelmischung g	= Leinöl g	Temp.-Erhöhung
10	20	10	75,3
10	25	12,5	79,4
10	30	15,0	82,1
10	35	17,5	82,8
10	40	20,0	79,9

Hier war das Temperaturmaximum bei Anwendung von 35 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure (96,2%) erreicht. Die Thermozahl errechnet sich hiefür zu 165,6.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 40% Leinöl.

Angewandte Menge d. Säure 96,2% ccm	d. Oelmischung g	= Leinöl g	Temp.-Erhöhung °
10	30	12,0	67,5
10	35	14,0	68,8
10	40	16,0	68,3
10	45	18,0	67,0
10	50	20,0	66,1

Bei Anwendung von 35 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure war die größte Temperaturerhöhung erreicht. Ihr entspricht eine Thermozahl von 172,0.

Ueber den Verlauf dieser Maumené-Proben.

Beobachtet man den Einfall der ersten Tropfen der konz. Schwefelsäure in die Oelmischung, so bemerkt man, daß jeder Tropfen der Säure eine braune Masse aus dem Oel ausfällt. Rührt man mit dem Rührthermometer um, so hängt sich dieselbe an die Platinflügel. Nach Beendigung der Zugabe der Schwefelsäure ist der ganze Rührer von einer großen, schwarzen, klumpigen, halbfesten Masse eingehüllt. Die noch übrigbleibende ölige Flüssigkeit ist braun gefärbt. Allmählich nimmt die Temperatur zu, die Masse am Rührer wird immer weicher und flüssiger, bei ca. 60° C hat sich dieselbe ganz verflüssigt, der Rührer ist wieder frei. Mit zunehmender Temperatur wird die Reaktionsmasse schließlich ganz dünnflüssig. Allmählich tritt Schäumen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ein und die Reaktion ist bald darauf beendigt. Die Temperaturerhöhungen bei den einzelnen Gemischen sind nicht gut übereinstimmend. Ueber die Dauer der Reaktion ist zu bemerken, daß sie zunimmt bei geringem Leinölgehalt der Mischung einerseits, oder bei großem Oelmischungsüberschuß im Vergleich zur Schwefelsäure andererseits. Besonders in diesem Falle ergeben sich sehr große Unterschiede.

Läßt man das Reaktionsgemisch kurze Zeit ruhig stehen, so bemerkt man zwei Schichten, eine obere dünnere, leicht braun gefärbte Flüssigkeit (Paraffinöl), eine untere schwarzbraune, dickere, harzartige Masse (Leinöl-Schwefelsäureprodukt).

Zur Behebung des starken Schäumens und der Schwefeldioxydentwicklung, sowie zur Erzielung besser übereinstimmender Resultate habe ich Versuche mit einer 92,5%igen Schwefelsäure angestellt.

Versuche mit einer 50%igen Leinöl-Paraffinölmischung.

Angewandte Menge d. Säure 92,5% ccm	d. Oelmischung g	= Leinöl g	Temp.-Erhöhung °
10	20	10	63,5
10	25	12,5	67,4
10	30	15,0	68,4
10	35	17,5	70,9
10	40	20,0	69,6

Das Schäumen ist geringer geworden, die Schwefeldioxydentwicklung hat etwas nachgelassen. Die Uebereinstimmung der einzelnen Temp.-Erhöhungen ist noch nicht eine genügend gute.

Die größte Temperaturerhöhung tritt hier bei 35 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) ein. Die Thermozahl errechnet sich zu 141,8.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 40% Leinöl.

Angewandte Menge d. Säure 92,5% ccm	d. Oelmischung g	= Leinöl g	Temp.-Erhöhung °
10	20	8,0	55,4
10	25	10,0	57,8
10	30	12,0	58,9
10	35	14,0	59,6
10	40	16,0	58,4

Hier ist kein Schäumen mehr zu beobachten, die Schwefeldioxydentwicklung hat nachgelassen. Das Verdicken der Reaktionsmasse findet noch in geringer Masse statt. Die Uebereinstimmung der Resultate ist besser, wenn auch noch nicht genügend. Das Temperaturmaximum ist bei Anwen-

dung von 35 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) erreicht. Die Thermozahl beträgt hiefür 149,0.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 30% Leinöl.

Angewandte Menge d. Säure 92,5% ccm	d. Oelmischung g	= Leinöl g	Temp.-Erhöhung °
10	30	9,0	45,2
10	35	10,5	46,1
10	40	12,0	47,0
10	45	13,5	46,5

Bei Anwendung dieses 30%igen Gemisches verläuft die Maumené-Probe genau wie bei den nichttrocknenden Oelen. Es zeigt sich keine Schaumbildung und Schwefeldioxydentwicklung, auch keine Verdickung. Die Uebereinstimmung der Versuchsresultate ist eine ebensogute, wie bei Olivenöl. Ich bemerke dies ganz besonders, weil Suzzi auf Grund seiner Versuche zur Ansicht gelangte, daß sich bei Leinöl mit Mineralölmischungen auf keinen Fall übereinstimmende Resultate erhalten lassen.

Die größte Temperaturerhöhung wurde mit 40 g Oelgemisch und 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) erreicht. Die dazu berechnete Thermozahl beträgt 156,67.

Versuche mit anderen Verdünnungsmitteln.

Bei all den obigen Maumené-Proben mit Paraffinöl zeigt sich, daß das Leinöl-Schwefelsäurereaktionsprodukt sich mit Paraffinöl nicht mehr mischt; denn sobald mit dem Thermometer zu rühren aufgehört wurde, teilte sich der Inhalt des Thermogefäßes in zwei Schichten.

Es ist dies zwar kein Nachteil, solange die Masse mittelst des Rührers gut durcheinander gemischt wird. Ist aber die Rührbewegung zu langsam, so kann die Trennung leicht eintreten, wodurch Temperaturfehler entstehen könnten.

Ich habe deshalb versucht, des Paraffinöl durch ein geeignetes Lösungsmittel zu ersetzen.

Unter den zahlreichen Lösungsmitteln für fette Oele sind nur sehr wenige für die Maumené-Probe geeignet. Entweder reagieren sie schon für sich mit der konz. Schwefelsäure, oder ihr Siedepunkt liegt zu nieder.

Für die folgenden Versuche habe ich Tetrachlorkohlenstoff (Sdpkt. 76°) und Tetrachloräthan (Sdpkt. 147°) ausgewählt. Diese beiden Lösungsmittel geben mit Schwefelsäure nur eine äußerst geringe Temperaturerhöhung.

Wegen des niedrigen Siedepunktes des Tetrachlorkohlenstoffs habe ich für die Maumené-Probe eine 25%ige Leinöllösung benützt. Für Tetrachloräthan und Paraffinöl habe ich eine ebensostarke Lösung, bezw. Verdünnung angewandt, um alle drei Resultate miteinander vergleichen zu können.

25%ige Lösung von Leinöl in Tetrachlorkohlenstoff:

35 g Lösung und 5 ccm Schwefelsäure (92,5%) geben eine Temperaturerhöhung von 46,3°.

Die Reaktion verläuft gleichmäßig. Bei ca. 50° macht sich eine geringe Salzsäureabspaltung bemerkbar. Das Reaktionsprodukt ist nicht löslich in Tetrachlorkohlenstoff.

25%ige Lösung von Leinöl in Tetrachloräthan:

35 g Lösung und und 5 ccm Schwefelsäure (92,5%) geben eine Temperaturerhöhung von 49,1°. Die Reaktion verläuft wie bei Tetrachlorkohlenstoff. Bei ca. 50° C tritt eine merkliche Salzsäureentwicklung ein. Auch hier findet keine Lösung statt.

Zum Vergleich sei hier die Temp.-Erhöhung einer Paraffinölmischung mit 25% Leinöl angeführt:

35 g Oelgemisch und 5 ccm Schwefelsäure (92,5%) erwärmen sich um 34,5°.

Wenn man die mit diesen drei Verdünnungsmitteln erhaltenen Temperaturerhöhungen miteinander vergleicht, so findet man, daß die beiden Chlorderivate höhere Resultate ergeben. Schon bei der Probe war an der Salzsäureabspaltung zu bemerken, daß diese beiden Lösungsmittel gegenüber warmer konz. Schwefelsäure zu wenig beständig sind. Der Grund für die Temperaturunterschiede wird wohl derselbe sein. Sie sind also für die Maumené-Probe nicht geeignet.

Besser geeignete Lösungsmittel konnte ich nicht finden; ich blieb deshalb für die Folge bei der Anwendung des Paraffinöls.

Rückblick auf die bisherigen Ergebnisse.

Die Mischungsmethode mit Olivenöl gewährt keinen Einblick, in welcher Weise die Verteilung der Schwefelsäure zwischen dem nichttrocknenden und dem trocknenden Oele vor sich geht. Sie gibt nur die Gesamtmenge des gemischten Oeles an, welche mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure am stärksten reagiert. Die Paraffinölmethode läßt dagegen die Mengenverhältnisse von Schwefelsäure und trocknendem Oel gut erkennen.

Die folgenden Tabellen zeigen die Zusammenstellung dieser Verhältnisse.

Mit 10 ccm Schwefelsäure 96,2%.

% Leinöl in Paraffinöl	Angew. Menge Oelgemisch g	= Leinöl g	Temp.-Erhöh. °	Thermozahl
60	30	18,0	95,3	158,89
50	35	17,5	82,8	165,6
40	35	14,0	68,8	172,0

Mit 10 ccm Schwefelsäure 92,5%.

% Leinöl in Paraffinöl	Angew. Menge Oelgemisch g	= Leinöl g	Temp.-Erhöh. °	Thermozahl
50	35	17,5	70,9	141,8
40	35	14,0	59,6	149,0
30	40	12,0	47,0	156,67

Diese beiden Tabellen zeigen nun merkwürdige Tatsachen.

Mit Zunahme des Paraffinölgehaltes verringert sich die mit konz. Schwefelsäure bei der größten Temperaturerhöhung in Reaktion getretene Menge des reinen Leinöls. Es vergrößert sich aber die aus der Temperaturerhöhung berechnete Thermozahl. Die Paraffinölmenge ist also direkt proportional der Thermozahl, umgekehrt proportional der Leinölmenge.

Was die Höhe der Thermozahl betrifft, so nimmt dieselbe Werte an, die viel größer sind, als sie der Temperaturerhöhung des rein angewandten Oeles entspricht; denn für Leinöl müßte die Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure (92,5%) nach früheren Ergebnissen etwas mehr als 113° sein.

Es war deshalb interessant, auch andere Oele zu untersuchen, ob sie dieselben Verhältnisse zeigen.

Maumené-Proben von anderen fetten Oelen in Mischung mit Paraffinöl.

Mohnöl.

Orientierende Versuche hatten ergeben, daß Mohnöl mit konz. Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung reagiert, wobei die Masse stark überschäumt und große Mengen Schwefeldioxyd entwickelt. Ich habe deshalb sofort begonnen, Versuche mit Paraffinölgemischen anzustellen.

Zur Ausführung benützte ich ein Mohnöl mit folgenden Kennzahlen:

Jodzahl: 136,12.-- Verseifungszahl: 191,15.—

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 50% Mohnöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Mohnöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	30	15,0	53,1
10	35	17,5	54,2
10	40	20,0	53,5
10	45	22,5	53,0

Gegen Ende der Probe verdickt sich das Reaktionsprodukt, sodaß das Rühren etwas schwierig wird. Die Masse schäumt nicht, es entwickeln sich jedoch geringe Mengen Schwefeldioxyd.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 40% Mohnöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Mohnöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	35	14,0	44,8
10	40	16,0	45,4
10	45	18,0	45,1

Hier konnte nur eine geringe Verdickung bemerkt werden.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 30% Mohnöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Mohnöl g	Temperatur-Erhöhung
10	40	12,0	35,8
10	45	13,5	36,0
10	50	15,0	35,6

Ein anderes Mohnöl zeigte dasselbe Verhalten, wie nachfolgende Tabelle beweist. Es wurde eine Paraffinölmischung mit 30% Mohnöl angewandt.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Mohnöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	40	12,0	35,8
10	45	13,5	36,2
10	50	15,0	35,7

Die folgende Tabelle zeigt die aus den größten Temperaturerhöhungen der einzelnen Mischungen berechneten Thermozahlen, sowie die dazugehörigen Mengenverhältnisse.

% Mohnöl in Paraffinöl	Oelmischung g	= g Mohnöl	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl
50	35	17,5	54,2	108,4
40	40	16,0	45,4	113,5
30	45	13,5	36,0	120,0

Diese Zusammenstellung zeigt, daß auch bei Mohnöl mit zunehmendem Paraffinölgehalt eine Erhöhung der Thermozahl eintritt, während umgekehrt die in Reaktion getretene Menge reinen Mohnöls kleiner wird.

Sojabohnenöl.

Für meine Untersuchungen stand mir nur ein einziges Sojabohnenöl zur Verfügung, dessen Konstanten die folgenden waren:

Jodzahl: 134,30.— Verseifungszahl: 190,44.— Hexabromidzahl: 7,17.

Da die Jodzahl derjenigen des Mohnöls sehr nahe liegt, so war auch ein ziemlich gleiches Verhalten bei der Maumené-Probe zu erwarten. Die Versuche bestätigen dies auch.

Reines Sojabohnenöl reagiert ebenso heftig wie Mohnöl mit konz. Schwefelsäure; ich unternahm deshalb sofort Versuche in Paraffinölmischung.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 50% Sojabohnenöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Sojabohnenöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	35	17,5	56,8
10	40	20,0	57,0
10	45	22,5	56,1

Das Reaktionsprodukt, das eine rotbraune Farbe besaß, hatte sich gegen Ende der Reaktion verdickt, sodaß das Umrühren erschwert wurde.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 40% Sojabohnenöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Sojabohnenöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	35	14,0	46,2
10	40	16,0	47,3
10	45	18,0	46,8

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 30% Sojabohnenöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Sojabohnenöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	35	10,5	35,9
10	40	12,5	36,7
10	45	13,5	37,5
10	50	15,0	37,0

Die folgende Tabelle zeigt wieder die Zusammenstellung der aus den größten Temperaturerhöhungen der einzelnen Mischungen berechneten Thermozahlen, sowie die dazugehörigen Mengenverhältnisse.

% Sojabohnenöl in Paraffinöl	Oelmischung g	= Sojabohn.-öl g	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl
50	40	20,0	57,0	114,0
40	40	16,0	47,3	118,25
30	45	13,5	37,5	125,0

Die Ergebnisse sind hier also dieselben, wie sie bereits beim Leinöl und Mohnöl gewonnen wurden.

Cottonöl.

Die Temperaturerhöhungen von Leinöl, Mohnöl und Sojabohnenöl, welche durch direkte Behandlung der reinen fetten Oele mit konz. Schwefelsäure erhalten werden, sind zu unsicher, um mit den mittels Paraffinölmischung erhaltenen Thermozahlen in Beziehung gesetzt werden zu können. Es war deshalb notwendig, ein Oel heranzuziehen, das sowohl als reines Oel, als auch in Paraffinölmischung, zur Maumené-Probe verwendet werden konnte.

Hierzu wählte ich das Cottonöl. Die Konstanten waren: Jodzahl: 106,95.— Verseifungszahl: 192,20.—

Versuche mit reinem Cottonöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	des Oels g	Temperatur-Erhöhung °
10	25	73,6
10	30	74,9
10	35	75,6
10	40	75,0

Die Temperatur nimmt nach dem Einfließen der konz. Schwefelsäure rasch zu; bei ca. 90° C bildet sich unter starker Schwefeldioxydentwicklung viel kleinblasiger Schaum, der fast bis zum Rande des Thermogefäßes steigt. Das Reaktionsprodukt ist braun.

Die größte Temperaturerhöhung von 75,6° wurde bei Anwendung von 35 g Cottonöl und 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) erhalten.

In der Folge habe ich Maumené-Proben von Cottonöl-Paraffinöl-Mischungen ausgeführt.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 70% Cottonöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Cottonöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	25	17,5	58,5
10	30	21,0	59,0
10	35	24,5	59,5
10	40	28,0	59,2
10	45	31,5	58,7

Gegen Ende der Reaktion war hier wieder eine Verdickung zu bemerken.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 50% Cottonöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Cottonöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	30	15,0	46,0
10	35	17,5	46,5
10	40	20,0	45,7

Auch hier war, wenn auch eine sehr geringe Verdickung gegen Ende der Reaktion eingetreten.

Versuche mit einer Paraffinölmischung mit 30% Cottonöl.

Angewandte Menge der Säure 92,5% ccm	der Oelmischung g	= Cottonöl g	Temperatur-Erhöhung °
10	40	12,0	30,5
10	45	13,5	31,1
10	50	15,0	31,9
10	55	16,5	31,2

Die folgende Tabelle veranschaulicht wieder die Beziehung von Thermozahl und Paraffinölgehalt.

% Cottonöl in Paraffinöl	= Ölmischg. g	= Cottonöl g	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl
100	35	35,0	75,6	75,6
70	35	24,5	59,5	85,0
50	35	17,5	46,5	93,0
30	50	15,0	31,9	106,3

Aus der Tabelle ersieht man, daß reines Cottonöl die niedrigste Thermozahl gibt und daß bei Zunahme der Paraffinölmenge auch die Thermozahl wächst.

Da diese Erscheinung des Wachsens der Thermozahl bei Zunahme der Paraffinölmenge bei all den untersuchten Oelen auftritt, so ist die Folgerung wohl richtig, daß die Ursache derselben nicht im fetten Oel, sondern im Paraffinöl liegen muß.

Eine chemische Einwirkung des Paraffinöls auf konz. Schwefelsäure sowohl, wie auf fettes Oel ist wegen der ausgesprochenen chemischen Trägheit desselben ausgeschlossen. Zur Erklärung bleibt dann nur noch das physikalische Verhalten.

Ich vermutete, daß ein Fehler in der Berechnung vorlag, der durch die Vernachlässigung der Werte für die spezifischen Wärmen verursacht war.

Die vollständige Formel für die Berechnung der Thermozahl aus Paraffinölgemischen lautet:

$$t_2 = \frac{t_m (G_1 \cdot C_1 + G_2 \cdot C_2)}{G_2 \cdot C_2},$$

worin C_1 und C_2 die spez. Wärmen bedeuten.

Die spezifischen Wärmen für den vorliegenden Zweck sind unbekannt. Da ihre Bestimmung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, so mußten Größen berechnet werden, die mit diesen Werten im Zusammenhange stehen.

Zur Berechnung dieser Größen verfuhr ich dabei wie folgt:

Ich setzte in der obigen Formel $C_2 = 1$, die Formel hatte dann nur mehr C_1 als Unbekannte.

Zur Berechnung von C_1 benützte ich die Temperaturerhöhungen des reinen Cottonöls bezw. dessen Paraffinölgemisches.

1) $75{,}6 = \frac{59{,}5\ (30 \cdot C_1 + 70)}{70}$; $C_1 = 0{,}631.$

2) $75{,}6 = \frac{46{,}5\ (50 \cdot C_1 + 50)}{50}$; $C_1 = 0{,}625.$

3) $75{,}6 = \frac{31{,}9\ (70 \cdot C_1 + 30)}{30}$; $C_1 = 0{,}587.$

Wie ersichtlich, liegen die verschiedenen Werte für C_1 einander sehr nahe, sodaß die oben ausgesprochene Vermutung richtig zu sein scheint. Der mittlere Wert für $C_1 = 0{,}614$.

Dieser Wert besagt: ist die spezifische Wärme des fetten Oelreaktionsproduktes = 1, so ist die spez. Wärme des Paraffinöls = 0,614. Er gibt also nur das Verhältnis dieser beiden Konstanten an. Die Bestimmung der absoluten Werte für die spez. Wärmen ist für den vorliegenden Zweck auch nicht erforderlich.

Ich versuchte nun die praktische Anwendung dieses Reduktionsfaktors beim Cottonöl, Sojabohnenöl, Mohnöl und Leinöl zu machen.

Für die Berechnung der Thermozahl war die jeweilig größte Temperaturerhöhung der einzelnen Paraffinölmischungen maßgebend.

Cottonöl.

% Cottonöl in Paraffinöl	Temperatur-Erhöhung 0	Thermozahl
100	75,6	75,6
70	59,5	75,2
50	46,5	75,1
30	31,9	77,6

Die Werte der berechneten Thermozahlen liegen nahe der wirklichen Thermozahl, die direkt aus dem reinen Oel bestimmt wurde. Der Wert für die 30%ige Paraffinölmischung weicht etwas nach oben ab.

Sojabohnenöl.

% Sojabohnenöl in Paraffinöl	Temperatur-Erhöhung 0	Thermozahl
50	57,0	91,9
40	47,3	90,9
30	37,5	91,2

Die Werte differieren hier verhältnismäßig wenig.

Mohnöl.

% Mohnöl in Paraffinöl	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl
50	54,2	87,5
40	45,4	87,2
30	36,0	87,6

Die Uebereinstimmung der Werte für die Thermozahlen ist hier eine sehr gute.

Leinöl.

% Leinöl in Paraffinöl	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl
50	70,9	114,43
40	59,6	114,49
30	47,0	114,33

Die Uebereinstimmung der Thermozahlen ist hier eine vorzügliche.

Diese vier Beispiele dürften beweisen, daß die Vernachlässigung der Werte für die spez. Wärmen die Fehlerquelle war, und daß der hier ermittelte Faktor für das Paraffinöl von 0,614 geeignet ist, einen Ausgleich zu schaffen.

Was die Höhe dieser ermittelten Thermozahlen betrifft, so stimmen sie mit den wirklichen Thermozahlen der zur Maumené-Probe rein angewandten Oele nach den Literaturangaben überein.

Für Leinöl hatte ich bereits früher ausgesprochen, daß dessen Thermozahl etwas über 113° liegen müsse. Die neue, durch Rechnung erhaltene Thermozahl von 114,4 erfüllt diese Bedingung.

Die überraschend einfache Erzielung übereinstimmender Thermozahlen bei den Gemischen von Paraffinöl mit fetten Oelen legte die Vermutung nahe, daß auch bei dem Olivenöl-Leinölgemischen ähnliche Verhältnisse vorliegen.

Zur Lösung dieser Frage zog ich die Tabelle auf Seite 36 unten heran, welche die jeweils größtmöglichste Temperaturerhöhung für die einzelnen Gemische bei Anwendung von Schwefelsäure (92,5%), auf ein einheitliches Volumen bezogen, enthält.

Ich berechnete hier in derselben Weise einen Faktor für Olivenöl, wie bei den Paraffinölmischungen, unter Anwendung der bei letzteren gefundenen Thermozahl für Leinöl von 114,4.

Die Ansätze zur Berechnung sind:

1) $114{,}4 = \frac{56{,}2 \cdot (95 \cdot C_1 + 5) - 95 \cdot C_1 \cdot 52{,}5}{5}$; $C_1 = 0{,}827$

2) $114{,}4 = \frac{60{,}0 \cdot (90 \cdot C_1 + 10) - 90 \cdot C_1 \cdot 52{,}5}{10}$; $C_1 = 0{,}806$

3) $114{,}4 = \frac{66{,}5 \cdot (80 \cdot C_1 + 20) - 80 \cdot C_1 \cdot 52{,}5}{20}$; $C_1 = 0{,}855$

4) $114{,}4 = \frac{73{,}5 \cdot (70 \cdot C_1 + 30) - 70 \cdot C_1 \cdot 52{,}5}{30}$; $C_1 = 0{,}834$

5) $114{,}4 = \frac{80{,}7 \cdot (60 \cdot C_1 + 40) - 60 \cdot C_1 \cdot 52{,}5}{40}$; $C_1 = 0{,}797$

Auch hier liegen die verschiedenen Werte für C_1 sehr nahe, sodaß auch die Vermutung richtig zu sein scheint. Der mittlere Wert ist $C_1 = 0{,}824$.

Ich habe nun auch hier die Anwendung dieses Reduktionsfaktors für Olivenöl auf dieselbe Tabelle Seite 36 gemacht.

Leinöl.

% Leinöl in Olivenöl	Temperatur-Erhöhung 0	Thermozahl
5	56,2	114,1
10	60,0	115,6
20	66,5	112,6
30	73,5	113,8
40	80,7	115,5

Die Resultate liegen einander sehr nahe, wenn auch eine so gute Uebereinstimmung wie bei den Paraffinöl-Gemischen nicht besteht.

Wie aus der Ableitung der beiden Faktoren ersichtlich, stehen dieselben in nahem Zusammenhang mit den spez. Wärmen. Da diese spez. Wärmen für die verschiedenen Mengenverhältnisse sich ganz nach den Reaktionsprodukten ändern, die sich bei den verschiedenen Temperaturen bilden, so ist auch für die beiden Faktoren kein konstanter Wert zu erwarten. Die von mir ermittelten Faktoren für Paraffinöl, bezw. Olivenöl dürfen also nur als mittlere Werte betrachtet werden.

Kurze Beschreibung der neuen Maumené-Probe.

Als Apparatur dient das von Tortelli empfohlene Thermoleometer.

Zur Ausführung einer Probe müssen Oel und Schwefelsäure mindestens ½ Stunde vor Beginn des Versuchs nebeneinander in einem Raum gestanden sein. Die zu verwendende Schwefelsäure hat eine Stärke von 92,5%.

Man wägt das Oel in das Thermogefäß (auf 0,1 g genau), rührt ca. 2 Minuten um mittels des Rührthermometers, liest die Temperatur ab und läßt dann unter fortwährendem Rühren 10 ccm Schwefelsäure in ununterbrochenem Strahl in 40 Sek. zufließen. Das Rühren wird solange fortgesetzt, bis das Temperaturmaximum erreicht ist. Dasselbe wird notiert. Die Differenz zwischen Anfangs- und Endtemperatur gibt die gesuchte Temperaturerhöhung.

Die Menge des Oels ist je nach der Art desselben verschieden. Anzuwenden ist diejenige Menge Oel, mit welcher bei Anwendung von 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) die größtmöglichste Temperaturerhöhung eintritt.

Oele, welche zu heftig reagieren, werden mit 70% Paraffinöl, D. A. B. 5, gemischt. Die zur Maumené-Probe

anzuwendende Menge des Oelgemisches wird wie oben bestimmt. Zur Berechnung der Thermozahl ist die Berücksichtigung des Faktors nur dann nötig, wenn Vergleiche zwischen nichttrocknenden, halbtrocknenden und trocknenden Oelen gezogen werden sollen; für Kontroll-Analysen genügt jedoch die Berechnung ohne den Faktor.

Im Folgenden sind von einigen Oelen diejenigen Mengen angegeben, die bei einer Anfangstemperatur von 17—20° C mit 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) die größtmöglichste Temperaturerhöhung geben.

Zur Maumené-Probe rein angewandte Oele:

Olivenöl	18 g
Erdnußöl	22 „
Rüböl	23 „
Cottonöl	35 „

In Mischung mit 70% Paraffinöl angewandte Oele:

Cottonöl	50 g	Gemisch
Sojabohnenöl	45 „	„
Mohnöl	45 „	„
Leinöl	40 „	„
Perillaöl	35 „	„

Zur Bestimmung der Thermozahl ist es zweckmäßig, mindestens 3 Maumené-Proben des betreffenden Oeles auszuführen.

II. Teil.

Anwendung der neuen Maumené-Probe.

Nachdem nun die Maumené-Probe ausgearbeitet war, war es von Interesse zu ermitteln, inwieweit dieselbe brauchbare Thermozahlen liefert und wie groß der Parallelismus zwischen diesen und den Jodzahlen ist.

Vorher war es aber noch nötig, das Verhältnis von Oel und Säure an mehreren Oelen zu bestimmen. Hier zeigte sich bei den einzelnen Oelarten eine große Uebereinstimmung des Maximalverhältnisses zwischen Oel und Säure. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind bereits auf Seite 58 angeführt.

Ich gebe nun zunächst eine kurze Charakterisierung der untersuchten Oele, im Folgenden sind sie mit der Nummer bezeichnet.

Olivenöl.

No.	Farbe	Bemerkung	Gepresst
1	hellgelb	Jungfernöl, aus der Provence	Januar 1910
2	gelb	aus Bari	Frühjahr 1911
3	hellgelb	aus der Großherzgl. Tosk. Domäne Badiola	—
4	grünlich	Baumöl, grün	—
5	gelb	„ , gelb	—

Olivenöl.

No.	Thermozahl	Jodzahl	Faktor	
1	47,6	84,33	1,7716	
2	44,7	82,01	1,8346	Mittel des Faktors 1,8607.
3	44,3	83,78	1,8911	
4	43,55	81,53	1,8721	
5	41,6	80,46	1,9341	

Erdnußöl.

No.	Farbe	Bemerkung	Gepresst
1	hellgelb	Bremen-Besigheimer Oelfabriken	Frühjahr 1911
2	gelb	Verein Deutscher Oelfabriken, Mannheim	altes Oel

Erdnußöl.

No.	Thermozahl	Jodzahl	Faktor	
1	50,5	84,64	1,6760	
2	50,2	84,62	1,6856	

Rüböl.

No.	Farbe	Gepresst	Bemerkung
181	dunkelgelb	Mai 1911	
182	„	Juli 1911	raffiniert
183	hellgelb, trübe	Mai 1911	
184	dunkelgelb	Oktober 1911	
185	„	—	
186	„	—	Repsöl
187	hellgelb	November 1904	„
190	dunkelgelb	Dezember 1911	

Rüböl.

No.	Hexabromidzahl [1])	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
181	6,55	57,5	100,57	1,7490
182	5,08	49,8	81,17	1,6299 raff. Oel
183	6,23	57,45	100,18	1,7437
184	7,60	58,50	101,97	1,7430
185	4.56	59,9	104,31	1,7414
186	4,81	60,60	103,86	1,7138
187	7,04	57,5	102,32	1,7795
190	5,95	57,60	99,17	1,7217

Mittel des Faktors: 1,7415.

Cottonöl.

Zur Verfügung stand mir nur ein Cottonöl unbekannten Alters.

Thermozahl	Jodzahl	Faktor
75,6	106,95	1,4147

Sojabohnenöl.

Auch hier stand mir nur ein Oel zur Verfügung, gepreßt im Januar 1911.

Hexabromidzahl	Temp.-Erhöh.	Thermozahl	Jod-Zahl	Faktor
7,17	37.5	91,2	134,30	1,4725

Mohnöl.

No.	Farbe	gepresst
1	goldgelb	Januar 1911
2	„	Juni 1911
3	„	—

[1]) Sämtliche in der vorliegenden Arbeit angeführten Hexabromidzahlen entstammen der Dissertation von H. Muggenthaler, München 1912.

Mohnöl.

No.	Temp.-Erhöh. °	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
1	36,0	87,6	136,12	1,5538
2	36,2	88,1	136,42	1,5484
3	36,1	87,8	136,96	1,5599

Mittel des Faktors 1,5539.

Leinöl.

Hier war es von besonderem Interesse, zu ermitteln, wie sich Leinöle verschiedener Herkunft, verschiedenen Alters und verschiedener Darstellungsart bezüglich ihrer Thermozahlen verhalten würden, mit anderen Worten, ob auch hier ein Parallelismus mit der Jodzahl zu konstatieren ist. Ich bestimmte zu diesem Zwecke die Thermozahlen garantiert technisch reiner Handelsleinöle, wie

Holländischer Leinöle,
Argentinischer und La Plata-Leinöle,
Indischer Leinöle,
warm und kalt gepreßter Leinöle,

dann technischer Oele von Saaten unbekannter Herkunft.

Holländische Leinöle.

No.	Farbe	Geruch	Gepreßt
1	dunkel, klar	malzartig	Januar 1909
2	„ „	„	Dezember 1909
3	hell, klar	„	Dezember 1910

Argentinische und La Plata-Leinöle.

No.	Farbe	Geruch	Gepresst
11	dunkel, klar	ölig	Oktober 1909
12	„ „	„	Januar 1909
13	dunkel, trübe	malzartig	Dezember 1909
14	dunkel, klar	„	26. März 1910 bei 70° C
17	„ „	„	10. März 1911 im Inst. bei 70° C aus fein sort. und geschrot. La Platasaat, filtr. am 13. März 1911
18	hell	„	Anf. März 1911 in Harburg
19	dunkel, grünl. trübe	„	Anf. Mai 1911, filtr. 16 Mai 1911
20	hellgelb, klar	„	4. Juli 1911 im Inst. aus fein sort. und geschrot. La Plata-Saat bei ca. 70° C

Leinöl Nr. 20 wurde in der V. A. f. M. aus einer Probe vollkommen reiner La Plata-Saat geschlagen. Leinöl Nr. 19 dagegen wurde aus der ursprünglichen, technischen Leinsaat, die eine geringe Menge von Nichtleinsaat enthielt, von einer Oelfirma als technisch reines Leinöl hergestellt.

Indische Leinöle.

No.	Farbe	Geruch	Gepresst
22	hell, klar	malzartig	September 1909
23	sehr hell, klar	„	28. Februar 1910 bei 70° C
25	hell, klar	„	Mai 1911 bei ca 60° C aus Bombay-Saat
26	sehr hell, klar	ölig	6. Juli 1911 im Inst. bei 60—70° C aus feinsort. und geschrot. Bombay-Saat
27	hell	malzartig	Mai 1911 bei 60° C.
28	sehr hell	ölig	5. Juli 1911 im Inst. bei 60—70° C aus sort. und geschrot. Calcuttasaat

Leinöl Nr. 27 wurde von einer Oelfabrik aus jener Calcuttasaat geschlagen, aus der Leinöl No. 28 nach sorgfältigem Reinigen dieser Saat in der V. A. f. M. gepresst wurde.

Baltische Leinöle.

No.	Farbe	Geruch	Gepresst
31	dunkel	malzartig	28. Februar 1910 bei 70° C
33	sehr hell	„	24. Januar 1911 auf kaltem Wege im Inst. aus sort. und geschrot. Rigaer Kronsaat
34	hell, trübe	„	3. März 1911 im Inst. bei ca. 70° C aus ger. Rigaer Kronsaat
35	dunkel, trübe	„	13. März 1911 im Inst. bei ca. 70° C. aus bereits einmal kalt gepresst. Rigaer Kronsaat
40	sehr hell	„	8. Juli 1911 im Inst. bei 70° C aus gerein. Asowsaat
39	dunkel	„	Mai 1911 bei 60° C

Leinöl Nr. 39 und 40 sind aus derselben Saat geschlagen. No. 39 ist das technische Oel. No. 40 ist das in der V. A. f. M. aus der gereinigten Saat gepresste. Die rohe Leinsaat enthielt ca. $^1/_5$ des Gewichts an fremden Beimengungen.

Technische Leinöle aus Saaten unbekannter Herkunft.

No.	Farbe	Gepresst
51	hell	mit Schnee gereinigt aus dem Jahre 1908
55	dunkel	März 1910
57	„	August 1910
58	hell	Mai 1909
59	„	Januar 1911
481	dunkel	Mai 1911
490	hell	Juni 1911
494	„	„ „
496	„	Juli „
497	sehr hell	„ „
499	„ „	„ „
500	„ „	„ „
501	„ „	„ „
511	hell	„ „
512	„	„ „
531	dunkel	„ „
532	„	November 1911
533	hell	„ „
534	„	„ „
535	„	„ „
536	„	„ „

Leinöl Nr. 535 ist durch Bleichen mit Fullererde aus No. 533, Leinöl No. 536 auf dieselbe Weise aus No. 534 hergestellt.

Holländische Leinöle.

No.	Hexabromid-zahl	Temperat. Erhöhg. °	Thermozahl	Jodzahl [1])	Faktor
1	51,69	47,8	116,29	172,59	1,4841
2	51,79	47,0	114,35	174,82	1,5288
4	49,0	46,2	112,40	168,46	1,4987

Argentinische und La Plata-Leinöle.

No.	Hexabromid-zahl	Temperat. Erhöhg. °	Thermozahl	Jodzahl [1])	Faktor
11	51,37	47,7	116,05	173,78	1,4974
12	52,7	47,3	115,08	174,32	1,5147
13	52,13	47,1	114,59	176,44	1,5397
14	50,35	47,5	115,57	174,20	1,5073
17	52,80	47,06	114,50	176,48	1,5413
18	51,67	46,77	113,79	175,56	1,5428
19	48,23	45,16	109,87	166,66	1,5169
20	53,33	46,60	113,37	169,17	1,4922

[1]) Sämtliche Jodzahlen sind nach v. Hübl-Waller bei 24stündigem Stehen mit einem Jodüberschuß am Schlusse von ca. 50%, bezogen auf die angewandte Jodmenge, ausgeführt.

Indische Leinöle.

No.	Hexabromid-zahl	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
22	50,55	47,5	115,57	174,60	1,5107
23	50,35	47,2	114,84	178,55	1,5547
25	53,15	46,4	112,89	174,0	1,5413
26	53,73	48,7	118,48	173,64	1,4655
27	50,10	45,9	111,67	170,0	1,5223
28	54,64	50,9	123,83	182,04	1,4700

Leinöle No. 26 und 28 haben sich beim Pressen etwas oxydiert. Die Oele gaben beim Verseifen eine rotbraune Flüssigkeit. Sonderbarerweise kommt diese Unregelmäßigkeit im Faktor zum Vorschein, der zu klein ist.

Baltische Leinöle.

No.	Hexabromid-zahl	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
31	57,94	51,80	126,03	191,20	1,5171
33	59,08	49,5	120,43	186,28	1,5467
34	58,93	50,0	121,65	184,29	1,5149
35	56,0	49,9	121,40	186,78	1,5385
39	46,67	45,0	109,48	170,38	1,5562
40	55,50	50,0	121,65	181,64	1,4931

Technische Leinöle aus Saaten unbekannter Herkunft.

No.	Hexabromid-zahl	Temp.-Erhöh o	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
51	45.5	48.5	118.00	162 49	1.3770
55	51.23	46,8	113.86	174.57	1.5331
57	51.60	47,0	114.35	174.07	1.5222
58	51.79	47.6	115.81	173 90	1.5016
59	49.85	45.0	109.48	166.97	1.5251
481	49.36	45.9	111.67	171.30	1.5339
490	53.20	47.6	115.81	176 70	1.5257
494	52.23	46.5	113.13	173.98	1.5378
496	53.66	47.1	114.59	174.50	1.5228
497	54.10	47.7	116.05	174.40	1.5028
499	51.52	45.7	111.18	170.74	1 5337
500	50.61	47.2	114.84	172.66	1.5034
501	54.61	47.2	114.84	174.79	1.5220
511	52.80	47.3	115 08	175.25	1.5228
512	52.97	46.9	114.11	173.56	1.5209
531	49.69	45.9	111.67	170.13	1.5235
532	40.18	45.8	111.43	170.97	1.5343
533	52.34	47.7	116.05	175.44	1.5117
534	50.19	46.9	114.11	176.96	1.5507
535	51.37	46.9	114.11	175.40	1.5371
536	49.53	46.6	113.37	171.26	1.5106

Leinöl No. 51, ein altes, mit Schnee gereinigtes Oel, ist das einzige, das mit seinem Faktor aus der Reihe fällt. Es dürfte dies wohl von Veränderungen, verursacht durch Lagern, bedingt sein.

Mittel des Faktors für Leinöl: 1.5189.

Leinölverschnitte.

Bei Leinöl war es besonders wissenswert, inwieweit Verfälschungen mittels der Maumené-Probe nachzuweisen sein würden. Ich habe deshalb Verschnitte von 10 zu 10% mit Rüböl und Sojabohnenöl vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen die folgenden Tabellen.

Verschnitte mit Rüböl.

Oel	Temp.-Erhöh. °	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
Rein Leinöl	46.9	114.11	176.96	1.5507
m. 10% Rüböl	44.4	108.03	169.31	1.5672
20% „	42.7	103.89	161.74	1.5568
30% „	40.3	98.05	154.80	1.5787
40% „	38.3	93.18	147.03	1.5779
50% „	36.5	88.80	139.26	1.5682
Reines Rüböl	58.50	58.50	101.97	1.7430

Man sieht aus der Tabelle, daß die Thermozahl durchschnittlich um 5 abnimmt, während die Jodzahl sich um ca. 7,5 erniedrigt, bei Zusatz von je 10% Rüböl zum Leinöl. Die Thermozahl läßt also Verfälschungen mit Rüböl erkennen.

Verschnitte mit Sojabohnenöl.

Oel	Temp.-Erhöh. °	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
Rein. Leinöl	46.9	114.11	176.96	1.5507
m. 10% Sojab.-Oel	45.6	110.94	170.13	1.5335
20% „	44.9	109.24	165.32	1.5133
30% „	44.0	107.05	161.18	1.5056
40% „	43.0	104.62	157.22	1.5027
50% „	41.9	101.91	151.79	1.4890
Reines Sojab.-Oel	37.5	91.2	134.30	1.4725

Die Thermozahl nimmt durchschnittlich um 2,4 ab, die Jodzahl um ca. 5.

Selbstverständlich ist die Thermozahl ebenso wenig wie die Jodzahl geeignet, quantitativ den Verschnitt anzugeben.

Firnis.

Auch von Firnissen läßt sich die Thermozahl bestimmen. Zur Maumené-Probe habe ich sie mit 70% Paraffinöl gemischt. Das Mengenverhältnis zwischen Oelgemisch und Säure ist hier etwas weniger konstant, wie ich dies bei den anderen Oelen konstatieren konnte. Es schwankt bei Anwendung von 10 ccm 92,5%iger Schwefelsäure zwischen 40 und 45 g Gemisch.

Die Proben sind mit 45 g Oelgemisch und 10 ccm Säure ausgeführt. Die 3 angeführten Firnisse sind Blei-Mangan-Resinat-Firnisse.

No.	Temperatur-Erhöhung °	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
1	44,2	107,53	164,20	1,5270
2	43,0	104,62	159,92	1,5285
3	45,8	111,43	170,12	1,5266

Standöl.

Diese Oele lassen sich zur Maumené-Probe nur verwenden, wenn sie nicht zu dickflüssig sind, da sie mit Paraffinöl sehr schwer mischbar sind. Ich habe diese Oele ebenfalls mit 70% Paraffinöl gemischt. Bei Ausführung der Probe zeigt sich, daß diese Oelgemische, welche zuerst dünnflüssig sind, bei ca. 48—55° C äußerst dickflüssig, dann aber wieder dünnflüssig werden.

Zur Probe wurden 45 g Gemisch und 10 ccm 92,5%ige Schwefelsäure angewandt.

No. 1 schwaches Standöl.

No. 2 helles Standöl, schwach.

No.	Hexabromid-zahl	Temp.-Erhöh. 0	Thermozahl	Jodzahl	Faktor
1	0	42,2	102.67	145.38	1.4159
2	0	35.5	86.37	114.67	1.3276

Perillaöl.

Zur Verfügung stand mir nur ein Perillaöl. Dasselbe wurde zur Maumené-Probe ebenfalls mit 70% Paraffinöl gemischt. 35 g dieses Gemisches gaben mit 10 ccm Schwefelsäure (92.5%) die grösste Temperaturerhöhung.

Hexabromid-zahl	Verseifungs-zahl	Temp.-Erhöh. 0	Thermo-zahl	Jodzahl	Faktor
64.12	194.24	52.3	127.24	196.11	1.5412

Holzöl.

Dieses ist unter den technisch wichtigen Oelen wohl das einzige, von dem die Maumené-Probe nicht ausgeführt werden kann.

Reines Holzöl sowohl, wie auch in Mischung mit 70% Paraffinöl bildet bei Zugabe von konz. Schwefelsäure feste Klumpen, die sich an die Thermometerrührflügel hängen. Die Erwärmung tritt sehr allmählich ein, die feste Masse wird dann etwas weicher und löst sich auch teilweise, aber äußerst langsam vom Thermometer ab.

Da ein Umrühren jedoch unmöglich ist, so ergeben sich falsche Temperaturablesungen.

Dieses Verhalten ist durchaus nicht überraschend, da das Holzöl in seinem Trockenprozeß wesentlich sich von den anderen trocknenden Oelen unterscheidet. Es trocknet nicht durch Oxydation, sondern durch Polymerisation.

Beziehungen zwischen Thermozahl, Jodzahl und Hexabromidzahl.

Vergleicht man bei den einzelnen fetten Oelen die Thermozahl mit der Jodzahl, so findet man, dass beide Zahlen einander ziemlich parallel laufen.

Das von Tortelli aufgestellte Verhältnis von Thermozahl zu Jodzahl ist, wie ich durch meine Versuche ermittelte, für jede Oelart ein fest konstantes. Es beträgt für

Olivenöl	1 : 1.8629
Rüböl	1 : 1.7415
Mohnöl	1 : 1.5539
Leinöl	1 : 1.5189

Diese Verhältnisse besagen: multipliziert man die Thermozahl mit dem zugehörigen Faktor, so erhält man die Jodzahl; z. B. Thermozahl des Leinöls × 1.5189 = Jodzahl des Leinöls.

Wie schon aus den kleinen Schwankungen des Faktors in den einzelnen Tabellen zu ersehen ist, kann von vorneherein eine völlige Uebereinstimmung dieser errechneten Jodzahl mit der wirklich gefundenen nicht stattfinden.

Eine noch grössere Genauigkeit darf wohl kaum erwartet werden, wenn man bedenkt, daß die Thermozahl und die Jodzahl die Resultate zweier grundverschiedener Reaktionen sind.

Weniger gut ist die Uebereinstimmung der Thermozahl mit der Hexabromidzahl, doch läßt sich auch hier ein Parallelismus in großen Zügen nicht leugnen. Daß dieselbe keine bessere sein kann, hat seinen Grund darin, daß die Hexabromidzahl nur dreifache Doppelbindungen, also nur

einen Teil, die Thermozahl bezw. Jodzahl aber sämtliche ungesättigten Bindungen anzeigt. Außerdem ist auch das Verhältnis dieser dreifachen Doppelbindungen zur Gesamtheit der ungesättigten Bindungen nicht bei jedem Oel ein konstantes.

Vergleicht man die Thermozahlen nach der von mir gegebenen Ausführung, die Jodzahlen nach v. Hübl-Waller und die Hexabromidzahlen nach Eibner-Muggenthaler miteinander, so zeigt sich also im allgemeinen, daß diese drei Größen voneinander abhängen. Erhält man z. B. eine hohe Hexabromidzahl, so hat man auch hohe Werte für die Thermozahl und die Jodzahl zu erwarten. Es ist also durch Bestimmung der einen dieser Zahlen die Voraussage der ungefähren Höhe der anderen und dadurch die Kontrolle ihrer richtigen Ausführung ermöglicht, ein Vorteil, der gerade bei Oelanalysen ins Gewicht fällt.

Ueber die Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf fette Oele.

Die fetten Oele sind bezüglich der Fettsäureanteile keine einheitlichen Stoffe.

Am einfachsten sind die nichttrocknenden Oele zusammengesetzt, da sie im wesentlichen Oleinsäureglyceride sind. Die halbtrocknenden und trocknenden besitzen weit kompliziertere Zusammensetzung, da sie mindestens zwei oder drei verschiedene Glyceride als Hauptbestandteile haben. Diese beiden Klassen unterscheiden sich ferner qualitativ und quantitativ stark durch die Gehalte an ungesättigten Glyceriden.

Bei dem Vorhandensein dieser großen Unterschiede unter den einzelnen fetten Oelen ist es von vorneherein klar, daß die Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf sie weder eine einfache und einheitliche Reaktion, noch in ihrem chemischen Verlaufe bei allen fetten Oelen gleich sein kann.

Nach Wichelhaus[1]) hat die konz. Schwefelsäure in der Hauptsache verseifende Wirkung. Daneben kann man aber noch vier Vorgänge unterscheiden:

1) Die Schwefelsäure kann in das Glyceridmolekül eintreten unter Bildung von Sulfoverbindungen oder additiv aufgenommen werden.
2) Sie kann ihre bekannte polymerisierende und
3) anhydrisierende Wirkung ausüben.
4) Sie kann besonders bei höheren Temperaturen oxydierend wirken.

Diese Vorgänge werden fast immer zusammen stattfinden und dadurch wird es naturgemäß äußerst schwierig, eine einheitliche Reaktion aus der großen Zahl der neben- und nacheinander möglichen auszusondern. Welche dieser Reaktionen in der Hauptsache eintreten wird, hängt ferner ganz vom Mengenverhältnis zwischen Oel und Säure und der Temperatur ab.

Nachdem die Erforschung dieser Reaktionen weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausführt, beschränkte ich mich auf die Vornahme einiger Proben, die über die Veränderungen Aufschluß geben könnten, welche die fetten Oele durch die Schwefelsäure erleiden. So versuchte ich, von dem Leinölreaktionsprodukt eine Hexabromidzahl nach Eibner-Muggenthaler zu bestimmen.

Bei der Verseifung dieses schwarzen Produktes zeigte sich, daß durch die Einwirkung der konz. Schwefelsäure keine Verkohlung eingetreten war. Die Verseifungsflüssigkeit hat eine tief rotbraune Farbe, ähnlich wie sie beim Verseifen oxydierter Oele auftritt. Die getrockneten freien Fettsäuren hatten eine schwarze Farbe und waren halbfest. Dieselben gaben keine Hexabromide. Es war also eine starke Oxydation eingetreten.

Wichtiger war für die vorliegende Arbeit die Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf das Mengenverhältnis zwischen Oel und Säure.

---

[1]) Wichelhaus, Sulfurieren, Alkalischmelze der Sulfosäuren, Esterifizieren. Leipzig 1911.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist dieselbe Menge konz. Schwefelsäure imstande, mehr Oel zu verarbeiten, wenn die Temperaturerhöhung zunimmt. Zur Erläuterung seien die Maximalverhältnisse derjenigen Oele angeführt, deren Thermozahlen durch direktes Mischen der reinen Oele mit der Säure erhalten werden können.

Tabelle I.

Art des Oels	Säuremenge ccm 92,5%	Oelmenge g	Temperat.-Erhöhg. °
Olivenöl	10	18	44,4
Erdnußöl	10	22	50,3
Rüböl	10	23	58,4
Cottonöl	10	35	75,6

Je größer also die Temperatur-Erhöhung ist, desto größer ist auch die Oelmenge, die mit 10 ccm 92,5%iger Schwefelsäure im Maximalverhältnis reagiert.

Ganz dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man die Temperaturerhöhungen und Oelmengen der verschiedenen Paraffinölmischungen eines einzelnen fetten Oeles miteinander vergleicht. Es sei dies hier am Leinöl gezeigt.

Tabelle II.

% Leinöl in Paraffinöl	Säuremenge ccm	Oelgemisch g	= g Leinöl	Temp.-Erhöh. °
50	10	35	17,5	70.9
40	10	35	14.0	59.6
30	10	40	12.0	47.0

Betrachtet man die Tabelle I für sich, so kann man zu dem Schlusse kommen, daß es eine ganz spezifische Eigenschaft der betreffenden Oele ist, nicht in gleichem Maximalverhältnis mit der Schwefelsäure zu reagieren. Aus der Tabelle II ersieht man jedoch, daß die Temperatur die Ursache für die Verschiebung des Mengenverhältnisses ist.

Sonderbarer Weise zeigt sich beim Vergleich der maximalen Temperaturerhöhung und der Oelmenge bei Paraffinölmischungen verschiedener fetter Oele, die aber gleichstark mit Paraffinöl gemischt sind, ein gerade umgekehrtes Verhältnis.

Die maximale Temperaturerhöhung tritt bei Anwendung von 10 ccm Schwefelsäure (92,5%) in Gemischen mit 70% Paraffinöl ein beim

						Temp.-Erhöh. °
Perillaöl	mit 35 g	Oelgemisch	enth.	10.5 g	reines Oel	52,3
Leinöl	„ 40 g	„	„	12.0 g	„ „	47.0
Mohnöl	„ 45 g	„	„	13.5 g	„ „	36.0
Cottonöl	„ 50 g	„	„	15,0 g	„ „	31.6

Hier findet man also, daß die fetten Oele, die einen größeren Erhitzungsgrad besitzen, in einem kleineren Mengenverhältnis mit der Schwefelsäure reagieren, wie Oele, die einen kleineren Erhitzungsgrad ergeben.

Die Ursache hiefür zu finden, ist mir nicht gelungen.

Einfluß der Anfangstemperatur.

Aus dem Vergleich der Maximalverhältnisse derjenigen Oele, deren Thermozahlen durch direktes Mischen der reinen Oele mit der Säure erhalten werden können, einerseits, und der Maximalverhältnisse eines bestimmten, aber verschieden stark mit Paraffinöl gemischten fetten Oeles, andererseits geht zweifellos hervor, daß bei gleichbleibender Schwefelsäuremenge die Oelmenge wächst, sobald die Endtemperatur zunimmt. (Die Anfangstemperatur ist immer die gleiche.)

Erhöht man also die Anfangstemperatur, so erhöht sich auch die Endtemperatur und mit ihr wird auch die Oelmenge größer, die mit einer bestimmten Schwefelsäuremenge am stärksten reagiert.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß es, um immer dasselbe Maximalverhältnis zwischen Oel und Säure anzuwenden, nötig ist, von einer bestimmten Anfangstemperatur

auszugehen. Welche Anfangstemperatur für die Maumené-Probe zu wählen ist, ist theoretisch gleichgiltig. Ihre Höhe darf jedoch nicht zu groß sein, da dann starktrocknende Oele mit der konz. Schwefelsäure wieder unregelmäßig reagieren.

Jean nimmt als günstigste Anfangstemperatur 30° C an, Archbutt 20° C, Richter 25° C, Tortelli die jeweilige Zimmertemperatur. Ich habe bei allen meinen Versuchen eine Anfangstemperatur von 17.5 20° C eingehalten.

Anhang.

Ueber die Jodzahl.

Bei der Aufstellung der zahlenmäßigen Beziehung zwischen Thermozahl und Jodzahl, also des Faktors nach Tortelli, zeigte sich, daß dieser für dieselbe Oelart nur dann gleich war, wenn die Jodzahlen in ganz gleichmäßiger Weise ausgeführt wurden und daß gänzlich veränderte Verhältnisse hier eintraten, sobald eine Aenderung in der Ausführung der Jodzahl vorgenommen wurde.

Den Grund hiefür vermutete ich im Einflusse der Menge des Jodüberschusses am Ende der Einwirkung und in der Einwirkungsdauer. Zugleich glaubte ich auch hierin die Ursache für die wechselnden Literaturangaben über die Höhe der Jodzahl des Leinöls erblicken zu dürfen.

Besonders auffallende Unterschiede in dieser Beziehung zeigte sich in jüngster Zeit.

So fand Meister[1]) bei drei Proben garantiert reiner Leinöle Jodzahlen von 160.2—164.5.

Während des Abschlusses der vorliegenden Arbeit veröffentlichte C. Niegemann[2]) eine Abhandlung über Jod-

[1]) Farbenztg. XVI. 1.
[2]) „ XVII. 789.

zahlen. Er findet für Leinöle verschiedener Herkunft folgende Werte:

Für La Plata-Saat	179.3	
„ Bombay- „	183,0	
„ Calcutta „	188.1	
„ Nordrussische Saat	190.1	180.9
„ Südrussische „	171.7	

Zum Vergleich seien die mittleren Werte der Jodzahlen von garantiert reinen Leinölen angeführt, wie sie von mir gefunden wurden:

Holländische Saat	171.95
La Plata „	173.33
Indische „	175.47
Baltische „	183.43

Sie sind also bedeutend niedriger wie die von Niegemann gefundenen.

Ich hatte die Jodzahlen nach v. Hübl-Waller[1]) bestimmt. Die Einwage des Leinöls betrug ca. 0.17 g und war so bemessen, daß bei Anwendung von 25 ccm Jodlösung nach 24stündigem Stehen noch ein Jodüberschuß von ca. 50% (berechnet auf die angewandte Menge) vorhanden war.

Da ich die Ursache dieser hohen bezw. niedrigen Jodzahlen auf den Einfluß des Jodüberschusses zurückführte, so stellte ich Versuche in dieser Richtung an.

Ueber die Größe des Jodüberschusses finden sich in der Literatur verschiedene Angaben.

Fahrion[2]) nimmt soviel Jodlösung zur Bestimmung, daß die Gesamtmenge des Jods viermal so groß ist als die Menge des wirklich zur Absorption gelangenden Jods. Er bemerkt hiezu: »Wenn man bei einem zu untersuchenden Oel für die Höhe der Jodzahl gar keinen Anhaltspunkt hat, so muß der annähernde Wert der letzteren durch einen Vorversuch bestimmt werden.«

Später[3]) findet er, daß ein Ueberschuß von 75% (berechnet auf die angewandte Jodmenge) nicht nötig ist, son-

[1]) Siehe Benedikt Ulzer, Analyse der Fette u. Wachsarten.
[2]) Chem. Ztg. 1891. 1792.
[3]) „ „ 1892. 862.

dern, daß ein solcher von 50% (ebenso berechnet) genügt, daß dagegen ein Ueberschuß von 30%, wie Benedikt[1]) angibt, nicht für alle Fälle hinreichend ist.

Holde[2]) gibt an, daß man vollständige Jodabsorption bei nichttrocknenden und trocknenden Oelen mit v. Hübl-scher oder Waller'scher Jodlösung bei einem Ueberschuß von 50% (berechnet wie oben) und 18—24stündiger Einwirkung oder bei 75% Jodüberschuß und 2stündiger Einwirkung erhält.

Lewkowitsch[3]) gibt einen Jodüberschuß von mindestens 50% an.

Richter[4]) schreibt einen Mindestüberschuß von 160% Jod vor (bezogen auf die addierte Jodmenge).

Ich habe mit zwei Leinölen Versuche über den nötigen Jodüberschuß vorgenommen.

Leinöl I

Jodzahl	Jodüberschuß %
163.71	21.1
166.79	28.8
171.08	38.2
173.78	48.1
174.65	58.7
174.70	69.3
174.28	79.6

Leinöl II.

Jodzahl	Jodüberschuß %
169.81	31.7
172.98	40.9
175.63	50.7
176.90	62.8
176.86	71.5

[1]) Chem. Ztg. 1892. 651.

[2]) Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette.

[3]) Lewkowitsch, Untersuchung der fetten Oele und Wachsarten.

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1907. 1605.

Aus den beiden Reihen geht hervor, daß das Maximum der Jodzahl erst mit einem Jodüberschuß von ca. 60% (berechnet auf die angewandte Menge) erreicht wird. Bei Leinöl I kann man bemerken, daß ein zu großer Jodüberschuß schädlich wirkt. Hierauf hat auch schon Richter hingewiesen.

Es ist nicht bei jeder Jodzahlbestimmung möglich, gerade den richtigen Jodüberschuß zu treffen, sodaß die absolut höchste Jodzahl des betreffenden Oeles erhalten wird. Die meisten der ermittelten Jodzahlen sind deshalb nur als relativ zu betrachten. Um einen Anhalt zur Beurteilung dieser relativen Jodzahlen zu haben, ist es deshalb zweckmäßig, den Jodüberschuß und die Einwirkungsdauer bei der Angabe derselben beizufügen, wie dies in der V. A. f. M. seit Jahren bereits eingeführt ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1) Jede Oelart reagiert mit konz. Schwefelsäure am stärksten nur in einem ganz bestimmten Mengenverhältnis.

2) Mit zunehmender Thermozahl vergrößert sich auch das Maximalverhältnis zwischen fettem Oel und konz. Schwefelsäure.

3) Oele, die für sich allein zu heftig mit konz. Schwefelsäure reagieren, dürfen zur Bestimmung der Thermozahl nicht mit Olivenöl gemischt werden, da sich Gemische von fetten Oelen gegen Schwefelsäure nicht gleichmäßig verhalten.

4) Die Thermozahl dieser Oele kann mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden durch Mischen mit 70% Paraffinöl und Anwendung einer nicht zu konz. Schwefelsäure (92,5%).

5) Bei der Berechnung der Thermozahl hat sich gezeigt, daß mit allen Paraffinölmischungen übereinstimmende Werte zu erzielen sind, sofern ein Reduktionsfaktor berücksichtigt wird, der mit der spez. Wärme der Oele im Zusammenhang steht.

6) Die Thermozahl steht mit der Jodzahl in engster Beziehung. Ein einheitliches Zahlenverhältnis zwischen beiden besteht aber nur dann, wenn bei den Jodzahlbestimmungen der Jodüberschuß am Ende der Reaktion und die Einwirkungsdauer der Jodlösung gleich sind.

7) In großen Zügen besteht auch ein Zusammenhang zwischen den von mir erhaltenen Thermozahlen und den Hexabromidzahlen nach Eibner-Muggenthaler.